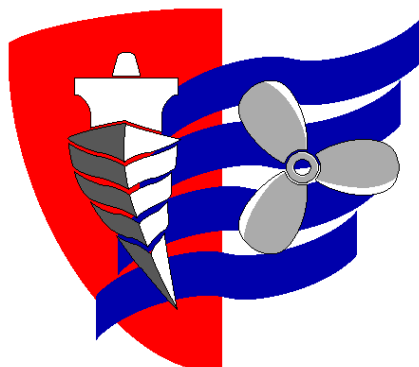


ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Máster

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN SOBRE EL
COMPORTAMIENTO EN EL ENTORNO
MARINO DE MATERIALES POLIMÉRICOS
CON ADITIVOS ANTIFOULING**

**BEHAVIOR RESEARCH WORK ON
ANTIFOULING POLYMERIC MATERIALS
IN THE MARINE ENVIRONMENT**

Para acceder al Título de Máster Universitario en
INGENIERÍA MARINA

Autor: Santiago Conde Sabiote

Director: Sergio García Gómez

Junio – 2021

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Trabajo Fin de Máster

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN SOBRE EL
COMPORTAMIENTO EN EL ENTORNO
MARINO DE MATERIALES POLIMÉRICOS
CON ADITIVOS ANTIFOULING**

**BEHAVIOR RESEARCH WORK ON
ANTIFOULING POLYMERIC MATERIALS
IN THE MARINE ENVIRONMENT**

Para acceder al Título de Máster Universitario en

INGENIERÍA MARINA

Junio – 2021

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a los profesores que me han impartido clase en el Máster en Ingeniería Marina.

También me gustaría agradecer a los compañeros de clase con los que he sentido más afinidad y se han mostrado más abiertos para entablar una amistad y diálogo.

Al director de este trabajo, por poder repetir con él otro Trabajo Fin de carrera (de Máster, en este caso).

A aquellos que me han hecho este curso más llevadero.

Y, finalmente, a mis padres. Sin ellos, llegar hasta aquí hubiera sido mucho más difícil de lo que me esperaba (incluso imposible), ya que han sido (y son) mi mejor apoyo psicológico y emocional en estos tiempos tan difíciles que corren.

“Confía en el tiempo, que suele dar dulces salidas a muchas amargas dificultades.” – Miguel de Cervantes



Resumen

El biofouling es la acumulación no deseada de organismos vivos sobre una superficie artificial situada en el medio marino. Estos organismos pueden ocasionar serios problemas en las estructuras artificiales e interferir en el desarrollo de la actividad humana: problemas en el transporte marítimo, instalaciones offshore (incluyéndose las energías renovables, eólica marina y plataformas de extracción de recursos del fondo oceánico), acuicultura y sistemas de intercambio de energía térmica y circuitos de agua industriales (refrigeración, generación de electricidad y procesos industriales). Para mitigar este problema se ha recurrido al uso de múltiples herramientas de control del biofouling, entre ellos, los recubrimientos antifouling. Muchos de estos recubrimientos han ocasionado graves problemas medioambientales hasta hace varios años. Para resolver ambas cuestiones se ha buscado una alternativa que sea eficaz y limpia: los materiales poliméricos con aditivos antifouling. En este trabajo fin de máster se han estudiado varios materiales de Polietileno de Baja Densidad que contienen aditivos antifouling de óxido de grafeno, de cobre y zinc incrustados en zeolita, y de cobre con distintas geometrías micrométricas y nanométricas. Se ha realizado un seguimiento de su evolución durante 7 meses. Los resultados obtenidos frente a la proliferación del biofouling han sido satisfactorios, encontrándose variaciones entre los distintos materiales, concentraciones de aditivos y profundidades.



Abstract

Biofouling is the undesirable growth of living organisms on an artificial structure located underwater. These organisms cause serious problems in artificial structures and restrict the development of human activity: problems in maritime transport, offshore installations (including renewable energy, offshore wind, and platforms for the extraction of resources from the ocean), aquaculture, thermal energy exchange systems and industrial water circuits (refrigeration, electricity generation and industrial processes). To mitigate this problem, multiple biofouling control tools have been used, including antifouling coatings. However, these coatings have caused serious environmental problems until several years ago. To resolve both issues, an effective and clean alternative has been sought: polymeric materials with antifouling additives. In this final master's work, Low Density Polyethylene materials with antifouling additives of graphene oxide, copper and zinc embedded in zeolite, and copper with different micrometric and nanometric geometries have been studied. Its evolution has been monitored for 7 months. The results obtained against the proliferation of biofouling have been satisfactory, obtaining variations between the different materials, concentrations of additives and depths.



PALABRAS CLAVE

Acuicultura

Bioincrustación

Buque

Cobre

Construcción naval

Energías marinas

Grafeno

Polietileno de Baja Densidad (PEBD)

Polímero

Tensión superficial

KEYWORDS

Aquaculture

Biofouling

Vessel

Copper

Marine engineering

Marine energies

Graphene

Low Density Polyethylene (LDPE)

Polymer

Surface tension



ÍNDICE DE CONTENIDOS

1	Introducción	14
1.1	Naturaleza del trabajo	14
1.1.1	Problemática del biofouling en la acuicultura	14
1.1.2	Problemática del biofouling en las energías renovables marinas y eólica marina	15
1.2	Contexto técnico	17
1.3	Justificación	18
1.4	Objetivos	19
1.5	Relevancia	19
2	Estado actual de los conocimientos	21
2.1	Antecedentes	21
2.1.1	Acuicultura	21
2.1.2	Energías renovables marinas y eólica marina	22
2.1.3	Materiales poliméricos	24
2.1.4	Alta y baja densidad, materiales poliméricos	28
2.1.5	Materiales poliméricos en el entorno marino	33
2.1.5.1	Recubrimientos antifouling	37
2.1.5.2	Recubrimientos para la protección frente a la corrosión	41
2.1.5.3	Cabos y cuerdas	44
2.1.5.4	Juntas y selladores	45
2.1.5.5	Aislamiento frente al ruido y amortiguación de vibraciones	47
2.1.5.6	Aceites lubricantes de motores (marinos)	48
2.1.5.7	Industria del petróleo y del gas	48
2.1.5.8	Aplicaciones en la lucha contra incendios, botes de supervivencia y barreras anticontaminación. Otros usos	51



2.1.6	Aditivos antifouling en entornos marinos (cobre, grafeno)	52
2.1.7	Materiales polímeros con aditivos antifouling para el entorno marino	61
3	Metodología	65
3.1	Planteamiento del problema	65
3.2	Herramientas de resolución	67
3.3	Metodología.....	69
4	Resultados	72
4.1	Ángulos de contacto	72
4.2	Evolución gráfica del biofouling	73
4.2.1	LLDPE + óxido de grafeno	75
4.2.2	LDPE + iones de cobre y zinc incrustados en zeolita	79
4.2.3	LDPE + cobre China + óxido de silicio	82
4.2.4	LDPE + cobre laminar + óxido de silicio	85
4.2.5	LDPE + cobre Sky + óxido de silicio	88
4.2.6	Evolución de la temperatura, oxígeno disuelto y conductividad	91
4.3	Evolución visual del biofouling en las superficies de los materiales	93
4.3.1	LLDPE + óxido de grafeno	94
4.3.2	LDPE + iones de cobre y zinc incrustados en zeolita	96
4.3.3	LDPE + cobre China + óxido de silicio	98
4.3.4	LDPE + cobre laminar + óxido de silicio	100
4.3.5	LDPE + cobre Sky + óxido de silicio	102
4.3.6	LDPE (muestra de control)	104
4.4	Porcentaje de adhesión del biofouling.....	105
5	Discusión de los resultados	107
6	Conclusiones	118
	Bibliografía	120

1 INTRODUCCIÓN

1.1 NATURALEZA DEL TRABAJO

1.1.1 PROBLEMÁTICA DEL BIOFOULING EN LA ACUACULTURA

El biofouling repercute negativamente en la industria marina. En la acuicultura, por ejemplo, provoca principalmente 3 efectos:

- Incremento del peso de la estructura en la que se crían los animales y algas. Como consecuencia, aumentan los costes debido al incremento de consumo de combustible al arrastrar una mayor masa (Fitridge *et al.*, 2012; Bannister *et al.*, 2019; Bui, Ho and Khieu, 2020).
- Daños a los animales y a las algas (Fitridge *et al.*, 2012; Bannister *et al.*, 2019). Algunas especies que forman parte del biofouling pueden lesionar o provocar enfermedades a las especies criadas, como es el caso de los nematocistos de cnidarios (en concreto hidroides y anémonas), los cuales provocan daños a determinadas especies de peces, como la familia de los salmónidos, en piel y branquias (Bloecher *et al.*, 2018; Martell *et al.*, 2018; Brosnahan *et al.*, 2019). También, aunque no provoquen ningún daño al producto, pueden generar una pérdida de atractivo estético del producto, con la consiguiente devaluación del producto que repercute negativamente en el vendedor (Campbell and Kelly, 2002).
- Pérdida de la calidad del producto: contempla desde su supervivencia hasta la recolección, incluyendo el crecimiento y el peso final del producto antes de su venta. Esto se debe a la competencia que se genera entre el biofouling y las especies cultivadas por los mismos recursos de comida y oxígeno. La acumulación de biofouling alrededor de los recipientes en los que se encierran las especies a criar merma la cantidad de nutrientes y oxígeno, causando un crecimiento más lento del previsto en las especies criadas (Madin, Chong and Hartstein, 2010; Woods, Floerl and Hayden, 2012; Bannister *et al.*, 2019; Bui, Ho and Khieu, 2020).

En un estudio llevado a cabo por el Instituto Nacional del Agua y la Atmósfera de Nueva Zelanda en 2018, estimaron unos costes económicos directos a los productores de mejillones de labios verdes debido al *Styela clava* y al *Sabella spallanzanii*, para un plazo de 24 años, de NZ\$23,9 millones en el caso de que estuviera presente solamente la primera especie, de NZ\$14 millones en el caso de que estuviera presente solamente

la segunda especie, y de NZ\$26,4 millones en el caso de que ambas especies estuvieran presentes en el cultivo (Soliman and Inglis, 2018).

En otro estudio llevado a cabo por Bui, Ho and Khieu (2020), emplearon la Dinámica de Fluidos Computacional (*Computational fluid dynamics*, CFD) para determinar el grado de afectación del biofouling en el flujo de agua a través de los poros de jaulas esféricas totalmente sumergidas, llegando, entre otras conclusiones, que hasta un 80% de la reducción del total del caudal de agua a través de los poros era debido por el biofouling.

1.1.2 PROBLEMÁTICA DEL BIOFOULING EN LAS ENERGÍAS RENOVABLES MARINAS Y EÓLICA MARINA

Las estructuras marinas son propensas a la proliferación del biofouling. Para comenzar, las estructuras que están fijas son susceptibles de desarrollar más biofouling que las que están desplazándose por el agua, como los barcos. Incluso los sensores empleados en las mediciones oceánicas sufren los efectos del biofouling (Venkatesan *et al.*, 2017). Otro ejemplo son las boyas, las cuales pueden llegar a albergar **hasta 33 kg de biofouling por metro cuadrado de superficie mojada** (Loxton *et al.*, 2017).

Las energías renovables marinas son altamente susceptibles a este problema, lo que puede condicionar su vida útil y su eficiencia, entre otros factores. Uno de los problemas más graves son los derivados en fenómenos de corrosión microbiológica (MIC), ya que esto puede ocasionar su inutilización prematura y sin previo aviso. También el incremento de peso en la estructura y de espesor puede afectar a su funcionamiento (por ejemplo, las partes móviles de una turbina marina que aprovecha las corriente para generar electricidad; o también una sobrecarga en un eje o en un punto de apoyo móvil, lo que originaría desgastes adicionales (Loxton *et al.*, 2017)) (García *et al.*, 2018; Vinagre *et al.*, 2020).

Para que las energías renovables marinas puedan **competir eficazmente frente a los combustibles fósiles**, es necesario resolver los problemas que pueda ocasionar el biofouling (Loxton *et al.*, 2017). Es muy común hoy día el empleo de recubrimientos antifouling propios del transporte marítimo en este tipo de estructuras, debido a su

escaso desarrollo, sin tener en cuenta que las condiciones de estas estructuras son distintas a las de los barcos. Para comenzar, estas se encuentran fijas en un punto. Tampoco pueden ser llevadas a dique seco para realizar el mismo mantenimiento que se realiza en el casco de los buques. Además, los recubrimientos empleados presentan una formulación y una vida útil similar a la que se puede encontrar en los barcos, haciendo imprescindible las labores de limpieza y recubrimiento periódicos (García *et al.*, 2018).

Se han desarrollado múltiples estrategias en la lucha y mitigación del biofouling, como los recubrimientos, las radiaciones UV, los sonidos o los tratamientos químicos (Boullosa-Falces *et al.*, 2020). Los recubrimientos han ido evolucionando, desde las alternativas más eficientes, económicas, pero tóxicas y nocivas para el medio, como el TBT; hasta las **tecnologías “foul release coating”**, que emplean siliconas y materiales anfifílicos para ofrecer un bajo nivel de adhesión de los organismos, permitiendo, con el esfuerzo cortante que se produce con el agua durante la navegación, desprenderse de estos fácilmente. También se han realizado estudios sobre las ubicaciones y tipos de organismos que componen el biofouling por zonas geográficas (<http://oceanic-project.eu/biofouling-database>), para así poder enfocar la acción frente a objetivos concretos y evitar dañar otros organismos (Vinagre *et al.*, 2020).

Para paliar el problema del biofouling en este tipo de estructuras, se llevan a cabo **labores de mantenimiento** (eliminación del biofouling, y tratamiento de la superficie, si fuera necesario). Estas labores **pueden suponer un coste del 28-29% del coste total operativo** de estas instalaciones (Loxton *et al.*, 2017).

Otro problema que se ha detectado con las instalaciones marinas es el riesgo de proliferación de especies invasoras, gracias a que la superficie artificial ofrece un entorno óptimo para los organismos marinos, entre ellos, los que han venido a bordo de buques procedentes de otras regiones del planeta (Loxton *et al.*, 2017).

Yang *et al.* (2017) llevaron a cabo una simulación con un tipo de convertidor de energía undimotriz basado en una boya amarrada y conectada con un cable de alimentación a un terminal de transformación. En sus cálculos, estimaron una vida de servicio de 25 años, y presentaba dos posibles configuraciones de amarre al fondo marino. En la nueva simulación tuvieron en consideración el factor del biofouling para

comprobar cómo repercutiría en el diseño actual proyectado para el sistema. Llegaron a la conclusión de que, además de generar un arrecife artificial, la vida útil del sistema, en especial los amarres y el cable, podría reducirse hasta un 20%, es decir, su duración más aproximada a la realidad se podría estimar en 20 años.

1.2 CONTEXTO TÉCNICO

Tras decretar la prohibición de las pinturas antifouling con tributilo de estaño (TBT, *tributyltin*) por la Organización Marítima Internacional (IMO) en 1999, fue necesario mejorar la tecnología de recubrimientos antifouling empleando alternativas menos nocivas con el medio ambiente. Para que la industria marítima pudiera adaptar con tiempo sus estructuras y equipos a la nueva legislación que estaba por venir, se dieron varios años de margen. Estos años clave corresponden a 2003, cuando se prohibió su uso en todo el sector marítimo en nuevas construcciones y reparaciones, y 2008, cuando se prohibió definitivamente su utilización en los barcos y estructuras flotantes marinas que estuvieran navegando y en activo (Hellio and Yebra, 2009; Kumar, 2014; Zhou, 2015; Mishra, 2018; Roland and Aitha, 2018).

Durante este período de transición, se retornó a las pinturas con base de cobre, las cuales eran menos nocivas, y también menos efectivas. Además de volver al uso del cobre, estas pinturas se mejoraron agregando otros aditivos biocidas, como: piritiona de zinc, Zineb, Tralopyril, diclofluanida, Irgarol 1051, Diuron, Ziram... una larga lista que ha ido recortándose en los últimos 15 años debido a que los estudios que se realizaban sobre estos biocidas y cobiocidas demostraban efectos adversos mayores de los admitidos por el medio y por la legislación. En Europa, dicha lista está actualmente reducida a 8 biocidas, incluyendo varios derivados del cobre. Actualmente, uno de los cobiocidas admitidos está siendo revisado (Hellio and Yebra, 2009; Kumar, 2014; Zhou, 2015; Mishra, 2018; Roland and Aitha, 2018; Faÿ *et al.*, 2019; Soon *et al.*, 2019).

Sin embargo, la prohibición del uso de biocidas tan nocivos como el TBT ha obligado a desarrollar alternativas mucho menos tóxicas y más amigables con el medio ambiente. Este tipo de pinturas se fundamentan en principios radicalmente distintos a los empleados hasta entonces: se trata de las tecnologías *foul release coating*, las

cuales se basan en el empleo de superficies de baja energía, baja rugosidad y con propiedades hidrofílicas, hidrofóbicas, o una combinación de ambas: anfifílicas. Materiales con estas propiedades han sido desarrollados, principalmente, de matiz polimérica con pigmentos, aditivos y compuestos específicos como los fluorados, los siloxanos y otros (Kumar, 2014; Fink, 2016; Mishra, 2018) que se tratarán a lo largo de este trabajo fin de máster.

1.3 JUSTIFICACIÓN

El desarrollo de materiales antifouling de baja o nula toxicidad suponen una serie de ventajas respecto a las clásicas que liberan biocidas al medio para hacer frente a la adhesión y crecimiento del biofouling:

- Menor liberación de sustancias tóxicas al medio acuático. Menor afectación a la fauna y flora acuáticas.
- Mayor duración de la protección frente al biofouling. Menos gastos de mantenimiento.
- Menor afectación por los fenómenos de corrosión microbiológica (MIC). Menos gastos de mantenimiento, mayor fiabilidad y vida útil.
- Menor peso a soportar en las estructuras offshore y menor desplazamiento adicional en los buques. Ahorro en costes de diseño y construcción.
- En el caso de los buques, menor consumo de combustible debido a una menor resistencia al avance de manera prolongada en el tiempo.
- Cese de transferencia de especies invasoras a través del casco de los buques.
- Beneficios múltiples en el sector de la acuicultura: menos gastos de mantenimiento, mayor productividad y calidad de la producción.
- Mayor beneficio económico.

1.4 OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

Estudio de las características antifouling de los materiales poliméricos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Estudio de diferentes aditivos empleados en los materiales poliméricos a distintas concentraciones sobre una matriz polimérica común (LDPE): óxido de grafeno, iones cobre-zinc incrustados en zeolita y cobre-sílice.
- Estudio de las características y evolución de la adhesión y el crecimiento del biofouling sobre materiales de matriz de LDPE con bajas concentraciones de diferentes aditivos.
- Estudio de las propiedades de tensión superficial de los materiales poliméricos con matriz de LDPE y aditivos antifouling en distintas concentraciones.

1.5 RELEVANCIA

El estudio, desarrollo e implementación de estos materiales posibilita el reemplazo de las actuales pinturas antifouling, en cualquier campo de aplicación vinculado al mar y a las fuentes de agua naturales susceptibles de generar biofouling:

- Marina mercante.
- Marina de guerra.
- Buques de exploración y científicos.
- Buques y plataformas de extracción de recursos del fondo marino.
- Boyas y señalización flotante.
- Acuicultura y pesca.
- Navegación recreativa.
- Cimientos sumergidos en aguas naturales.
- Energías renovables marinas y energía eólica marina.
- Intercambiadores de calor.

2 ESTADO ACTUAL DE LOS CONOCIMIENTOS

2.1 ANTECEDENTES

2.1.1 ACUICULTURA

Según la FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*), **en 2018 se llegaron a recolectar 114,5 millones de toneladas de productos procedentes de granjas acuáticas en todo el mundo**. De este total, el 71,7% corresponde con animales acuáticos, el 28,3%, con algas, y menos del 0,1% se corresponde con conchas marinas y perlas (para fines ornamentales). Hablando **en términos económicos**, el volumen de comercio generado **suponen \$US 263 600 millones**, de los cuales, \$US 250 100 millones proceden de la cría de animales acuáticos, \$US 13 300 millones proceden de la cría de algas, y \$US 179 000, de conchas marinas y perlas (*The State of World Fisheries and Aquaculture*, 2020).

Los principales productos que se criaron fueron los siguientes: pescado (54,3 millones de toneladas, \$US 139,7 miles de millones; entre acuicultura continental (47 millones de toneladas, \$US 104,3 miles de millones) y acuicultura de costa y marina (7,3 millones de toneladas, \$US 35,4 miles de millones)), moluscos (17,7 millones de toneladas, \$US 34,6 miles de millones), crustáceos (9,4 millones de toneladas, \$US 69,3 miles de millones), invertebrados marinos (435 400 toneladas, \$US 2 miles de millones), tortugas acuáticas (370 000 toneladas, \$US 3,5 miles de millones) y ranas (131 300 toneladas, \$US 997 millones) (*The State of World Fisheries and Aquaculture*, 2020).

A nivel mundial, la industria de la acuicultura de animales marinos ha experimentado un crecimiento del 4% entre 2016 y 2018. Si se compara con anteriores registros, este valor se sitúa por debajo del 5,3%, que es la media de crecimiento medida entre los años 2001 y 2018 (*The State of World Fisheries and Aquaculture*, 2020).

El mayor productor de animales acuícolas es China, seguido de India y Vietnam. En cuanto a la acuicultura de algas, los mayores productores son China, Indonesia y República de Corea (*The State of World Fisheries and Aquaculture*, 2020).

2.1.2 ENERGÍAS RENOVABLES MARINAS Y EÓLICA MARINA

La Agencia Internacional de la Energía (<https://www.iea.org/>) considera **5 tipos de fuentes energéticas de origen marino** (*Desarrollo de las energías renovables marinas: condiciones de éxito en las regiones de la RTA del Arco Atlántico*, 2010; Carta González *et al.*, 2013; Sarachu, 2015; Maugard, 2017):

- Energía mareomotriz: energía potencial del agua generada a partir de las mareas. Se produce a partir del desnivel formado por la marea. Este sistema presenta un símil con las presas de embalses en pantanos, salvo porque se emplean bombas para devolver parte del agua durante los períodos de baja demanda de energía. “Según el Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), sólo en aquellos puntos de la costa en los que la mar alta y la baja difieren más de 5 m de altura es rentable instalar una central de estas características” (Sarachu, 2015).
- Energía maremotérmica o de gradiente térmico (OTEC, Ocean Thermal Energy Conversion): consiste en generar energía eléctrica a partir del pequeño gradiente de temperaturas que existe entre el fondo y la superficie del océano. Básicamente, se trata de un ciclo Rankine, aunque de muy bajo rendimiento (de acuerdo con la fórmula de Carnot, un 7- 8%, aunque en la realidad ronda el 2-3% debido a las pérdidas por accionamiento de bombas, sistemas y pérdidas por rozamiento), ya que el salto térmico estimado ronda los 20°C (entre las profundidades del océano, 4°C a partir de 1.000 m de profundidad; y la superficie del océano tropical y subtropical, 27-33°C). Este sistema se aplica en zonas localizadas que cumplan con los requisitos de temperaturas de la superficie del mar. Existen 3 tipos de plantas maremotérmicas: ciclo abierto (emplea el agua del océano directamente en el ciclo), ciclo cerrado (emplea el agua del océano como sistema de aportación y refrigeración del fluido operante) y ciclo híbrido (aplica el ciclo cerrado, pero se aprovecha para generar agua destilada) (Carta González *et al.*, 2013).
- Energía de las olas (undimotriz u olamotriz): se obtiene a partir del movimiento de las olas que se generan a partir de la acción del viento sobre la superficie del agua. Los principios que se aplican para la generación de energía eléctrica a partir del oleaje son: la columna de agua oscilante y la ondulación de instalaciones móviles (*Desarrollo de las energías renovables marinas: condiciones de éxito en las regiones de la RTA del Arco Atlántico*, 2010). A lo largo de las décadas se ha

desarrollado una amplia variedad para extraer la energía de las olas, pero se pueden clasificar en función de la distancia a la costa: próximos a la costa y mar adentro. Su principal inconveniente es su dependencia de la meteorología, lo que la convierte en una fuente de energía con una capacidad de producción variable.

- Energía de corrientes marinas: es la generación de energía eléctrica a partir de las corrientes de agua (energía cinética del agua). Dichas corrientes se sitúan en zonas localizadas, lo que las hace predecibles y cuantificables.
- Energía azul, de potencia osmótica o de gradiente salino: “*consiste en aprovechar el gradiente de salinidad entre el agua de mar y el agua dulce en las zonas de desembocadura de los ríos en los mares*” (*Desarrollo de las energías renovables marinas: condiciones de éxito en las regiones de la RTA del Arco Atlántico*, 2010). El principio de funcionamiento en el que se basa es la ósmosis: un líquido (agua) separado en dos volúmenes, a concentraciones salinas diferentes (agua dulce y agua salada) y misma columna de líquido; por una membrana semipermeable (dicha membrana impide el paso de sales y solutos entre los dos volúmenes). El líquido tenderá a igualar las concentraciones al mismo nivel, produciéndose un traspaso del líquido con menos concentración al de mayor concentración, y produciéndose, por consiguiente, una variación de niveles de columna de agua en los dos volúmenes (el de menor concentración disminuirá y el de mayor concentración captará el agua necesaria para igualar la concentración del primer volumen).

Aunque la energía eólica marina no es una forma de energía renovable marina, debido a que solo se aprovecha la superficie oceánica como emplazamiento y la fuente de energía es el viento (Sarachu, 2015), su desarrollo, expansión y necesidad hace que tome relevancia en el campo energético de las energías desarrolladas en el entorno marino. Su desarrollo se centra principalmente en granjas eólicas offshore (próximas a la costa), lo que supone la correcta gestión del terreno disponible para maximizar su aplicación (Aktaş and Kırçiçek, 2020; Spijkerboer *et al.*, 2020; Robertson *et al.*, 2021).

2.1.3 MATERIALES POLIMÉRICOS

Hoy en día constituyen una revolución a nivel tecnológico, empleándose en cualquier rama de la ingeniería y ciencias de la salud.

“Los materiales poliméricos (o materiales plásticos) son materiales orgánicos compuestos de largas cadenas moleculares (polímeros) formadas por muchas unidades repetitivas (unidades monoméricas), encadenadas entre sí por enlaces covalentes” (Tanzi, Farè and Candiani, 2019).

Los polímeros están constituidos por la unión de **monómeros**, la unidad más elemental. Si el polímero está formado por muy pocas cadenas de monómeros (varias decenas), esta se denomina *oligómero*. Se denominan *grupos terminales* a los grupos situados en los extremos de la cadena principal. Los *grupos laterales o colgantes* son ramificaciones de la cadena principal (Tanzi, Farè and Candiani, 2019). En la [Ilustración 1](#) se muestran los grupos descritos.

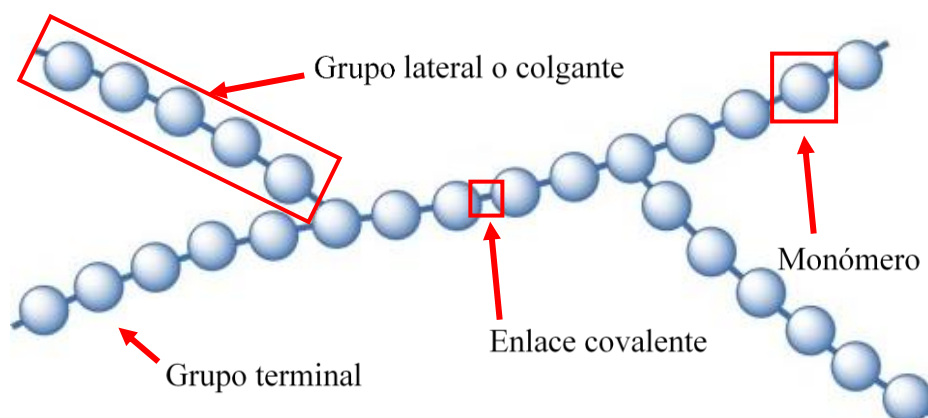


Ilustración 1: partes de una cadena polimérica (<https://www.textoscientificos.com/polimeros/clasificacion>).

Los monómeros de las cadenas de los polímeros se unen mediante los *enlaces covalentes*, mientras que los vínculos con cadenas vecinas y ramificaciones se realizan por medio enlaces secundarios tipo *fuerzas de Van der Waals* y *dipolo-dipolo*. Las características del enlace covalente determinan las propiedades mecánicas, térmicas y químicas del polímero, mientras que los enlaces secundarios están asociados a su comportamiento físico: la formación, rotura y movimientos o desplazamientos de

cadenas dentro del material. Esto está relacionado con, por ejemplo, su solubilidad, su punto de fusión y su capacidad de difusión (Tanzi, Farè and Candiani, 2019).

Los materiales poliméricos se pueden clasificar desde varios puntos de vista. Aquí se han recogido los más habituales:

- Según la composición de la cadena del polímero: si la cadena formada consta de un único monómero, esta se denomina **homopolímero** (cadena homogénea). Si está compuesta por más de un tipo de monómero, se denomina **copolímero** (cadena heterogénea). Los copolímeros se pueden subdividir en: *copolímero al azar* (no siguen un patrón), *copolímero alternado* (los distintos monómeros se alternan sucesivamente en la cadena), *copolímero en bloque o segmentado* (son grupos de patrones de monómeros más o menos grandes alternados de forma repetitiva en la cadena) y *copolímero de injerto* (son ramificaciones de una cadena principal) (Callister and Rethwisch, 2011; TextosCientíficos.com, 2013; Tanzi, Farè and Candiani, 2019). Ejemplos de los distintos tipos de distribuciones se encuentran en la [Ilustración 2](#).

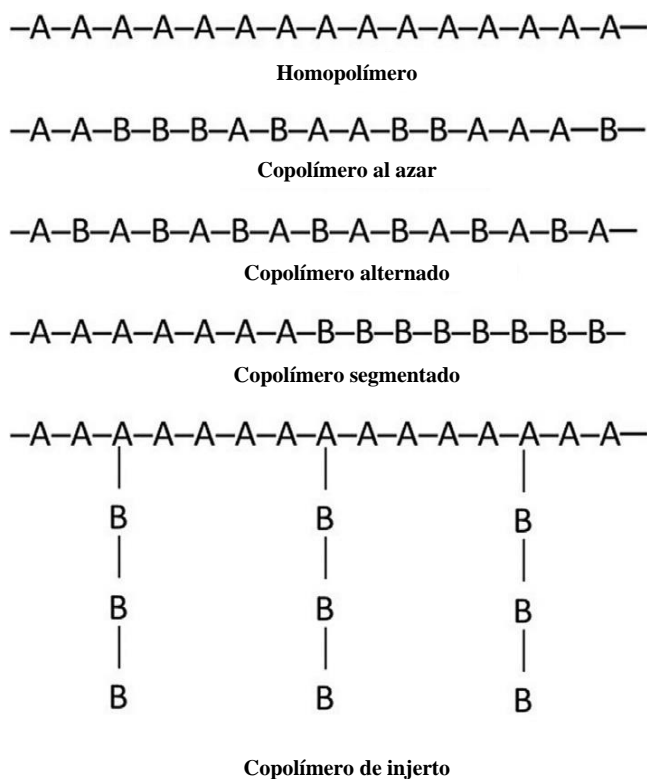


Ilustración 2: considerando “A” y “B” unidades monoméricas diferentes, se presentan ejemplos descritos del homopolímero y de varios tipos de copolímeros (M. C. Tanzi, S. Farè,

and G. Candiani, “Organization, Structure, and Properties of Materials,” in Foundations of Biomaterials Engineering, Elsevier, 2019, pp. 3–103).

- Según la forma de la cadena polimérica. Las formas más comunes son 3: **lineales** (A), **ramificados** (B) y **entrecruzados** (C). Existen variantes como en *peine* (D), en *estrella* (E) o en *escalera* (F) (véase [Ilustración 3](#)) (TextosCientíficos.com, 2013; Tanzi, Farè and Candiani, 2019).

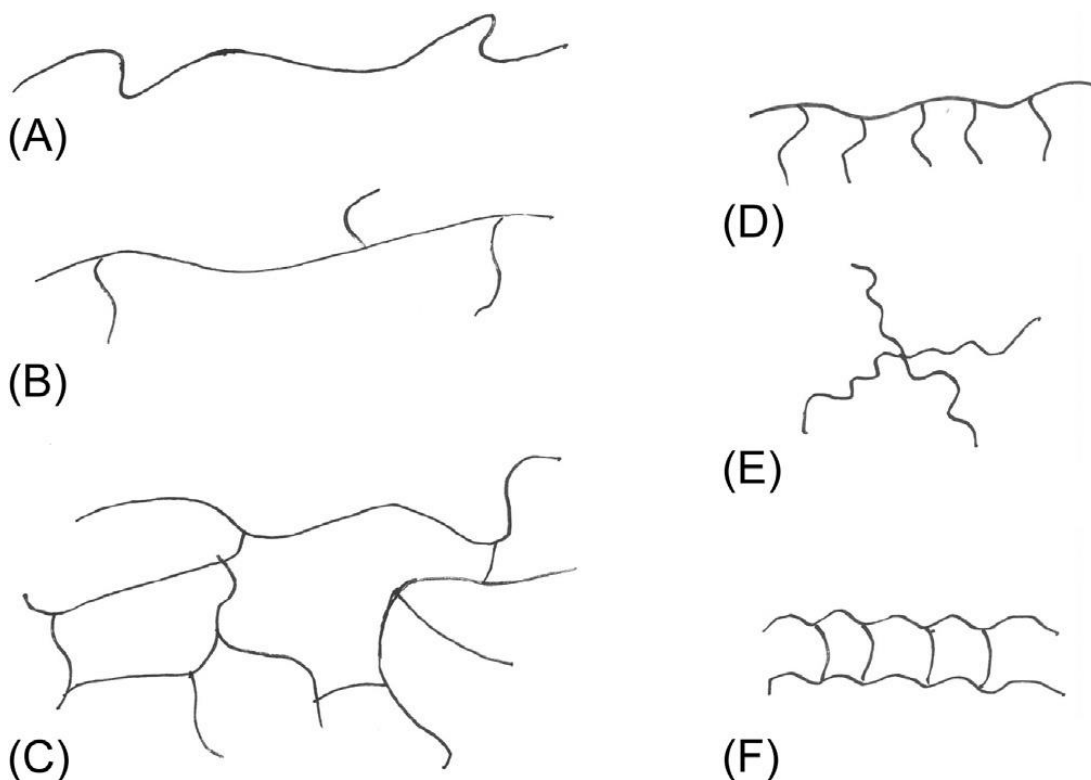


Ilustración 3: tipos de cadenas de polímeros (M. C. Tanzi, S. Farè, and G. Candiani, “Organization, Structure, and Properties of Materials,” in Foundations of Biomaterials Engineering, Elsevier, 2019, pp. 3–103).

- Según su comportamiento térmico. De acuerdo con este criterio, existen 2 tipos de polímeros: **termoplásticos** y **termoestables**. El primer grupo presenta generalmente cadenas lineales y ramificadas, sin formar enlaces covalentes con otras cadenas vecinas, lo que permite su fusión y solidificación de manera repetitiva. Su principal proceso de fabricación para piezas es el moldeo. El segundo grupo presenta una estructura entrecruzada. Durante el proceso de conformación, el material no admite ser deformado mediante presión ni calor de manera reiterada, de manera que no se puede reestructurar en otra forma de la obtenida inicialmente,

aunque se aplique calor y presión (en su lugar, se degradaría el polímero) (Tanzi, Farè and Candiani, 2019).

- Según su comportamiento mecánico. Esta clasificación también se asocia con su finalidad de uso (Callister and Rethwisch, 2011). Se pueden diferenciar varios grupos (TextosCientíficos.com, 2013; Tanzi, Farè and Candiani, 2019):
 - **Plásticos**: *“durante alguna etapa de su fabricación son llevados a estado líquido para moldearse por calor o presión en un molde”* (TextosCientíficos.com, 2013). En condiciones ambientales presentan cierta rigidez y son capaces de soportar esfuerzos pequeños y moderados (Callister and Rethwisch, 2011); químicamente son muy estables (TextosCientíficos.com, 2013).
 - **Elastómeros o cauchos**: *“un elastómero se define como un material que experimenta un comportamiento de tensión-deformación reversible, mediante el cual resiste y se recupera casi instantáneamente de la deformación producida por una fuerza con poca pérdida de energía en forma de calor por el rozamiento”* (Spalding and Chatterjee, 2017). Consiste en cadenas de polímeros entrecruzados *“muy retorcidas, plegadas y enrolladas”* con la capacidad de estirarse varias veces su longitud inicial al aplicarle un esfuerzo de deformación. Tras finalizar el esfuerzo de deformación, recupera su longitud inicial rápidamente, sin llegar a presentar deformaciones permanentes (Callister and Rethwisch, 2011; TextosCientíficos.com, 2013). Se considera elastómero cualquier polímero que cumpla con estos requisitos (Callister and Rethwisch, 2011): (1) no cristaliza fácilmente; (2) los enlaces de las cadenas rotan con gran libertad, lo que permite su rápida respuesta de enrollamiento al dejar de aplicar un esfuerzo; (3) comparado con su tramo de deformación elástica, su tramo de deformación plástica es relativamente pequeño y está muy retrasado. Esto es debido al entrecruzamiento de las cadenas, el cual impide el deslizamiento de unas sobre otras. (4) Los elastómeros trabajan por encima de su temperatura de transición vítrea¹ (esta temperatura se sitúa en la

¹ Temperatura de transición vítrea, T_g : *“temperatura a la que un polímero experimenta una transformación del estado gomoeástico al estado rígido”* (Callister and Rethwisch, 2011). Este cambio de estado afecta también a sus propiedades físicas.

mayoría de los elastómeros entre -50 y -90 °C). Un proceso muy común en la mayoría de los elastómeros es someterlos a la vulcanización, que consiste en exponer a elevadas temperaturas el material no vulcanizado con el fin de formar más entrecruzamientos entre las cadenas. Adicionalmente, durante el proceso de la reacción se suele añadir azufre, el cual favorece la formación de los entrecruzamientos (Callister and Rethwisch, 2011).

- **Fibras:** “*son materiales que tienen una relación longitud/diámetro muy grande*” (TextosCientíficos.com, 2013), con relaciones L/D de hasta 100:1 (Callister and Rethwisch, 2011). Los polímeros que forman el material presentan un alto grado de cristalinidad, lo que le confiere la capacidad de soportar deformaciones mecánicas altas y de distintos tipos: estirado, torsión, cizalla, abrasión. Además, presenta una baja deformación elástica. También presenta buena resistencia química frente a ácidos, bases y degradación por la luz solar. “*Son relativamente no inflamables y de fácil secado*” (Callister and Rethwisch, 2011; TextosCientíficos.com, 2014).

2.1.4 ALTA Y BAJA DENSIDAD, MATERIALES POLIMÉRICOS

Dentro de la familia de los materiales poliméricos, hay que destacar el polietileno (PE). El polietileno es un material termoplástico. Es el polímero más empleado en el mundo: en 2014 se registró un consumo total de 84 millones de toneladas (Spalding and Chatterjee, 2017). En la [Ilustración 4](#) se muestra su estructura química básica.

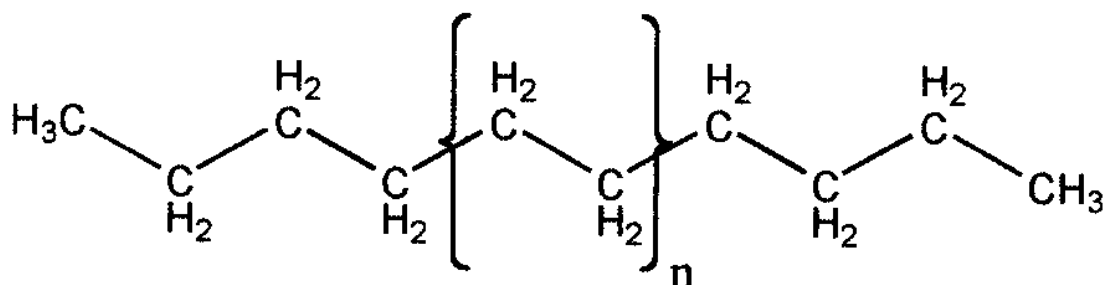


Ilustración 4: estructura química del polietileno puro. Químicamente el tipo de PE más parecido es el de Alta Densidad (HDPE) (A. Peacock, Handbook of Polyethylene. CRC Press, 2000.).

Su historia comienza a finales del siglo XIX. En 1898 se obtuvo el primer registro de elaboración del polietileno, de la mano de von Pechmann, que fue seguido al cabo de

poco tiempo por Bamberger y Tschirner (Peacock, 2000). A pesar de ello, no fue hasta 1933 cuando, de forma accidental, se descubrió en los laboratorios de Imperial Chemical Industries (ICI) por los investigadores Eric Fawcett y Reginald Gibson. El polietileno que habían descubierto era el Polietileno de Baja Densidad (LDPE). Al poco tiempo empezó a producirse a escala industrial, debido a sus buenas propiedades dieléctricas, para el aislamiento de cables eléctricos, sustituyendo al látex natural obtenido de la gutapercha. Jugó un papel importante en la II Guerra Mundial para el desarrollo del radar. Con el fin de la guerra, su producción era relativamente grande, y evolucionó hacia una explotación más comercial. Los nuevos procesos de catálisis para su producción contribuyeron al descubrimiento de otros tipos de PE, así como a la mejora en la producción de estos (Malpass, 2010; Spalding and Chatterjee, 2017).

Según Rajen M. Patel (Spalding and Chatterjee, 2017), existen 11 tipos principales de PE:

- Polietileno de baja densidad (*Low Density Polyethylene* (LDPE)).
- Copolímero de etileno vinil acetato (*Ethylene Vinyl Acetate copolymer* (EVA)).
- Copolímeros de acrilato (*Acrylate copolymers*), tales como:
 - Poli (etileno-acrilato de metilo) (*Ethylene Methyl Acrylate* (EMA)).
 - Poli (etileno-acrilato de etilo) (*Ethylene Ethyl Acrylate* (EEA)).
 - Etileno-acrilato de n-butilo (*Ethylene n-Butyl Acrylate* (EnBA)).
- Copolímeros de ácidos (*Acid copolymers*), tales como:
 - Copolímero de etileno-ácido acrílico (*Ethylene Acrylic Acid* (EAA)).
 - Copolímero de etileno-ácido metacrílico (*Ethylene Methacrylic Acid* (EMA)).
- Ionómeros (*ionomers*).
- Polímero de alta densidad (*High Density Polyethylene* (HDPE)).
- Polietileno de ultra alto peso molecular (*Ultra High Molecular Weight High Density Polyethylene* (UHMWPE)).
- Polietileno lineal de baja densidad (*Linear Low-Density Polyethylene* (LLDPE)).
- Polietileno de ultra baja (o de muy baja) densidad (*Very Low / Ultra Low Density Polyethylene* (VLDPE, ULDPE)).

- Polietilenos homogéneos (*Homogeneous Polyethylene*) producidos a través de los catalizadores de un solo sitio activo (*Single Site Catalysts (SSC)*), incluyendo los de metalloceno (*metallocene*), los plastómeros de poliolefina (*polyolefin plastomers*), los elastómeros de poliolefina (*polyolefin elastomers*), el catalizador de metalloceno del polietileno lineal de baja densidad (*Metallocene Linear Low Density Polyethylene (mLLDPE)*) y el catalizador de metalloceno del polietileno de muy baja densidad (*Metallocene-Based Very-Low-Density Polyethylene (mVLDPE)*).
- Copolímero de bloque de olefina (*Olefin Block Copolymer (OBC)*).

La Sociedad de la Industria del Plástico (*Society of the Plastics Industry (SPI)*) establece una clasificación más simple y general, en base a su densidad (Malpass, 2010):

- Baja densidad (0,910-0,925 g/cm³),
- Media densidad (0,926-0,940 g/cm³),
- Alta densidad (0,941-0,965 g/cm³).

Un término intermedio entre ambos es el que emplea la Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales (*American Society for Testing and Materials, ASTM*) en el documento "*Standard Terminology Relating to Plastics*" (ASTM D 883-00) (Malpass, 2010):

- Polietileno de alta densidad (*High Density Polyethylene (HDPE)*): >0,941 g/cm³.
- Polietileno lineal de media densidad (*Linear Medium Density Polyethylene (LMDPE)*): 0,926-0,940 g/cm³.
- Polietileno de media densidad (*Medium Density Polyethylene (MDPE)*): 0,926-0,940 g/cm³.
- Polietileno lineal de baja densidad (*Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)*): 0,919-0,925 g/cm³.
- Polietileno de baja densidad (*Low Density Polyethylene (LDPE)*): 0,910-0,925 g/cm³.

La primera clasificación se ha incluido con el fin de conocer más en detalle los principales tipos de PE, aunque para las siguientes secciones se tratarán más en detalle



3 tipos de PE en concreto: HDPE, LDPE y UHMWDPE (las características de estos aparecen en la [Tabla 1](#)).

Material	PE de baja densidad (LDPE)	PE de alta densidad (HDPE)	PE de ultra-alto peso molecular (UHMWPE)
Densidad (kg/m ³)	910-930	950-970	930-950
Módulo elástico (GPa)	0,172-0,282	1,08	0,69
Resistencia a tracción (MPa)	8,3-31,4	22,1-31,0	38,6-48,3
Límite elástico (MPa)	9,0-14,5	26,2-33,1	21,4-27,6
Alargamiento a rotura (%)	100-650	10-1200	350-525
Temperatura de transición vítrea (°C)	-110	-90	-110
Temperatura de fusión (°C)	115	137	138
Coefficiente de dilatación térmica (10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹)	180-400	106-198	234-360
Conductividad térmica (W/m·K)	0,33	0,48	0,33
Resistividad eléctrica (Ω·m)	10 ¹⁵ -5x10 ¹⁶	10 ¹⁵ -5x10 ¹⁶	<5x10 ¹⁴
Coste aproximado (\$US/kg)*	1,60-1,85	1,20-1,75	2,20-3,00
Método de producción	Peróxidos orgánicos	Catalizador de Ziegler-Natta, catalizador de cromo (o de Phillips)	Catalizador de Ziegler-Natta
Proceso de producción	Extrusión, inyección, moldeo, soplado	Extrusión, inyección, moldeo, moldeo rotacional, soplado	Moldeo por compresión






Símbolo SPI de reciclado	 (File: Plastic-recyc-04.svg - Wikimedia Commons) (Incluye LLDPE)	 (File: Plastic-recyc-02.svg - Wikimedia Commons)	 (File: Plastic-recyc-07.svg - Wikimedia Commons) (Incluye otros polímeros)
Propiedades destacables	Alta resistencia térmica y química, bajo punto de fusión, económico, excelente resistencia a impactos, fácil procesado, impermeable, flexible, no tóxico	Alta resistencia química y a la abrasión, baja conductividad eléctrica, económico, impermeable, no tóxico	alta resistencia a impactos, alta resistencia a la abrasión, autolubricante, biocompatible, muy alta resistencia a la corrosión, muy bajo coeficiente de fricción
Aplicaciones	Aislamiento de cables eléctricos, barreras de vapor, bolsas, botellas, cobertura de suelo agrícola, cubiertas de invernadero, envases, envoltura retráctil, films, industria alimenticia, mangueras, pañales...	Aislamiento de cables eléctricos, bolsas, envases, implantes, industria alimentaria y química, juguetería, pallets, recipientes de líquidos, trajes de protección, tuberías a presión (agua, petróleo, gas, saneamiento) ...	armaduras de vehículos militares, cabos, chalecos antibalas, deportes varios (tiro con arco, golf, baloncesto...), hilos de pesca, implantes, paracaídas, protecciones deportivas...

Tabla 1: propiedades, características y aplicaciones destacadas de los polímeros LDPE, HDPE y UHMWPE. Los valores dados son a temperatura ambiente. Se puede resaltar que las aplicaciones y características de estos 3 polímeros tienen cierto parecido (el UHMWPE presenta aplicaciones más específicas que los otros dos), y su finalidad vendrá impuesta por las exigencias requeridas y los costes económicos que estén dispuestos a asumirse. *precios de enero de 2007. (W. D. Callister and D. G. Rethwisch, CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES Versión española traducida por Pere Molera Solà y Núria Salán Ballesteros Segunda edición Barcelona. Editorial Reverté, 2011. D. B. Malpass, Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, and Processes. 2010. M. A. Spalding and A. M. Chatterjee, Handbook of Industrial Polyethylene and Technology Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets. 2017.)

El PE “*se puede regular alterando su peso molecular, tipo de comonomero y contenido de comonomero*”, lo que posibilita su amplio rango de propiedades y aplicaciones, así como en función del proceso de síntesis y de las variables introducidas para producir el polímero, este podrá presentar desde un comportamiento próximo a los elastómeros hasta el de un material rígido capaz de resistir cargas sin apenas deformarse (Peacock, 2000).

2.1.5 MATERIALES POLIMÉRICOS EN EL ENTORNO MARINO

El entorno marino es, posiblemente, de las áreas de trabajo más hostiles para cualquier material. En este medio se pueden distinguir 3 zonas (Mishra, 2018):

- La atmósfera marina. Debido a la acción de los vientos y del oleaje generado por los propios vientos, el aire que se encuentra sobre la superficie de los océanos presenta partículas en suspensión de agua del propio océano (aerosoles marinos). Estos aerosoles, mezclados con los gases de exhaustación de los procesos de combustión en los barcos con motores de combustión, reaccionan y dan lugar a compuestos altamente corrosivos. Además, determinadas especies marinas producen de manera natural gases que se oxidan en contacto con el aire y generan compuestos corrosivos. Por ejemplo, las algas planctónicas producen sulfuro de dimetilo. Este compuesto, en contacto con el aire se oxida y produce aerosoles de sulfato.
- El entorno acuático. Compuesto por la masa de agua en la que se encuentran disueltos gases y sales. En él habita la flora y fauna marinas. Las condiciones de temperatura, salinidad, pH y presión varían con la latitud y con la profundidad. De media, se estima que la salinidad de todos los océanos y mares del planeta ronda alrededor de 35g por cada litro de agua. El pH varía entre 7,5 y 8,5.
- La superficie dispuesta entre la atmósfera marina y el entorno acuático, o zona de transición. Es considerada la peor zona de todas, puesto que combina los efectos de ambos medios (entre ellos, los fenómenos de corrosión), sumado a los esfuerzos de fatiga del oleaje y del viento, los ciclos de secado y mojado, y la radiación UV solar.

Además, a lo anteriormente mencionado hay que sumarle, en algunos casos, los procesos de formación y crecimiento del biofouling. El biofouling es la acumulación no deseada de microorganismos y macroorganismos vivos de origen animal y vegetal en una superficie artificial situada en el entorno marino (Kumar, 2014; Zhou, 2015; García and Trueba, 2018; García *et al.*, 2018, 2020; Mishra, 2018; Boullosa-Falces *et al.*, 2019; Sabiote, 2019).

Debido a las exigentes condiciones de estabilidad química requerida, los polímeros presentan una alta demanda en este sector. Los materiales compuestos de matriz polimérica con otro tipo de material, como metales, cerámicas, u otro polímero, presentan una gran innovación y avance en este campo (Mishra, 2018).

Entre los **principales materiales poliméricos termoplásticos aplicados al entorno marino** se presentan los siguientes (Mishra, 2018):

- Polietereetercetona (*polyetheretherketone* (PEEK)).
- Polioximetileno, también conocido como acetal, poliacetal o poliformaldehído (*polyoxymethylene* (POM)).
- Sulfuro de polifenileno (*polyphenylenesulphide* (PPS)).
- Acrilonitrilo butadieno estireno (*acrylonitrile butadiene styrene* (ABS)).
- Poliamida alifática, nailon o nilón (*nylon*).
- Policarbonato (*polycarbonate* (PC)).
- Policloruro de vinilo (*poly (vinyl chloride)* (PVC)).
- Polietileno de alta densidad (*high-density polyethylene* (HDPE)).
- Polimetilmetacrilato (*polymethylmethacrylate* (PMMA)).
- Polietileno de ultra-alto peso molecular (*ultra-high molecular weight polyethylene* (UHMWPE)).

En la [Ilustración 5](#) se presentan las estructuras químicas 3D de algunos termoplásticos nombrados.

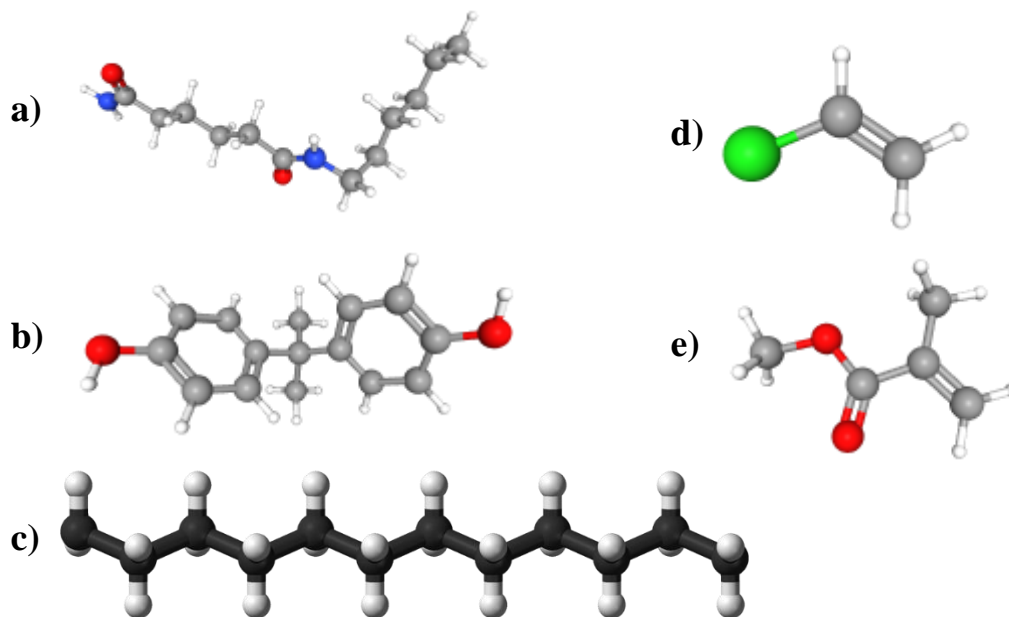


Ilustración 5: estructuras químicas del a) **naílon 66** (*N-Hexylhexanediamide* / $C_{12}H_{24}N_2O_2$ - [PubChem \(nih.gov\)](#)), b) **poli carbonato** (*Bisphenol A* / $C_{15}H_{16}O_2$ - [PubChem \(nih.gov\)](#)), c) **PE** (*Polyethylene-xtal-packing-3D-balls-orthographic.png* (1100×816) ([wikimedia.org](#))), d) **PVC** (*Vinyl chloride* / $H_2C=CHCl$ - [PubChem \(nih.gov\)](#)) y e) **PMMA** (*Methyl methacrylate* / $C_5H_8O_2$ - [PubChem \(nih.gov\)](#)). Las moléculas de color rojo representan el oxígeno; las azules, el nitrógeno; y las verdes, el cloro.

Entre los **principales materiales poliméricos termoestables aplicados al entorno marino** cabe destacar los siguientes (Mishra, 2018):

- Resinas fenólicas (*phenolic resins*).
- Resinas de poliéster.
- Resinas de vinil éster.
- Resinas de bismaleimidias (BMI).
- Espuma de poliuretano rígida (*polyurethane foam* (PU)). Se trata de espuma de poliuretano termoestable, aunque también se puede obtener espuma de poliuretano flexible, cuyas propiedades físicas cambian drásticamente (Burgaz, 2019).

Los **principales materiales poliméricos elastómeros aplicados al entorno marino** son los siguientes (Mishra, 2018):

- Bases de compuestos de polisulfuros.
- Caucho butílico.
- Caucho de nitrilo butadieno (*nitrile butadiene rubber* (NBR)).
- Caucho estireno butadieno (*styrene butadiene rubber* (SBR)).

- Copolímero de etileno y tetrafluoroetileno (*copolymer of ethylene and tetrafluoroethylene* (Viton® ETP)).
- Copolímero de tetrafluoroetileno y propileno (*copolymer of tetrafluoroethylene and propylene* (TFE/P)).
- Poliuretano flexible (*thermoplastic polyurethane* (TPU)). Pertenece a la categoría de poliuretanos termoplásticos, pero, según su morfología, puede llegar a presentar un comportamiento semejante a los elastómeros (Burgaz, 2019).
- Etileno acetato de vinilo (*ethylene vinyl acetate* (EVA)) (Sisanth *et al.*, 2017).
- Mezclas de resina de nitrilo y PVC (*nitrile/PVC resin blends* (NBR/PVC)).
- Neopreno.
- Perfluoroelastómero (*perfluoroelastomer* (FFKM)).
- Poliéter y polímero de poliéter terminado en silano/sililo (*silyl-terminated polyether* (STPE)).
- Politetrafluoroetileno (*polytetrafluoroethylene* (PTFE)), conocido comercialmente como Teflón®.
- Siloxano.

También se pueden mencionar algunos **compuestos de matriz polimérica**, como (Mishra, 2018):

- Polímero epoxi reforzado con vidrio (*glass reinforced epoxi* (GRE)).
- Recubrimientos de nailon tejido con caucho butílico, caucho natural, poliuretano o policloropreno.
- Tejidos a base de nailon recubiertos con hypalon, policloropreno, PVC o mezclas de caucho de PVC/nitrilo.

Una característica importante de los materiales mencionados es su **coste económico**. A excepción de los materiales compuestos poliméricos y algunos polímeros, como el PTFE, su precio es **relativamente bajo**, comparado con otros materiales como los aceros inoxidables, lo que, sumado a su resistencia a la corrosión y su baja densidad (entre otras propiedades), los convierten en los materiales por excelencia para estas aplicaciones (Callister and Rethwisch, 2011).

A continuación, se detallarán las aplicaciones marinas en las que los materiales poliméricos juegan un papel fundamental, y algunos de los polímeros más usualmente empleados en cada campo.

2.1.5.1 RECUBRIMIENTOS ANTIFOULING

Los recubrimientos antifouling tienen como principal objetivo **prevenir la acumulación de micro y macroorganismos sobre las superficies artificiales sumergidas en el entorno acuático y en la zona de transición**, pues las consecuencias de esta acumulación pueden ser nefastas (Kumar, 2014; Fink, 2016; García and Trueba, 2018; García *et al.*, 2018, 2020; Mishra, 2018; Boullosa-Falces *et al.*, 2019, 2020; Sabiote, 2019):

- En intercambiadores de calor con agua proveniente de fuentes naturales (mares y ríos) para procesos industriales y de generación de energía eléctrica o mecánica en plantas eléctricas y buques: genera una disminución en los procesos de intercambio de calor y un aumento de la caída de presión entre la entrada y la salida de estos, pudiendo provocar obstrucciones en la línea (en filtros, principalmente) y paradas inesperadas en la planta.
- En el cultivo de especies marinas y acuicultura. Producen un descenso en la producción, y un aumento de operaciones de mantenimiento y limpieza de las jaulas y redes que contienen las especies que se están criando.
- En el transporte marítimo. Aumento de la resistencia al avance, del consumo de combustible y posibles daños en la estructura derivados de fenómenos de corrosión microbiana, MIC (*Microbiologically Influenced Corrosion*).
- En instalaciones offshore (energía eólica marina, principalmente). Limita la vida útil de las estructuras montadas en plataformas flotantes o fijadas al fondo del océano. Posibles daños en la estructura por MIC y sobreesfuerzos.

Otros problemas derivados del biofouling, común a todas las instalaciones descritas, es el **coste económico** que supone hacer frente a esto y, en el caso particular del transporte marítimo, el transporte de **especies invasoras** a otras áreas del planeta (Hellio and Yebra, 2009; Sabiote, 2019).

Además de proteger, los recubrimientos mejoran el **aspecto estético de las superficies**, aunque, a excepción de los barcos recreativos, esto suele pasar a un segundo plano (Hellio and Yebra, 2009).

Los recubrimientos antifouling comenzaron prácticamente a la par que la navegación. **Antiguas civilizaciones** (como los griegos y los romanos) emplearon recubrimientos en forma de **láminas de plomo y de cobre** adheridas al casco. También se emplearon otras sustancias como **breas, arsénico, óxido de mercurio y grasas** (Hellio and Yebra, 2009; Kumar, 2014). **Con la aparición de los barcos de acero, fue necesario reinventar los recubrimientos antifouling**, ya que se generaba el **par galvánico** entre la lámina de cobre y el acero en un medio electrolítico que inducía corrosión galvánica (el cobre tuvo mucho éxito como material antifouling durante mucho tiempo). Aunque se intentó aislar un material del otro interponiendo una barrera, empleando para ello materiales como el corcho, el caucho, el lienzo, los esmaltes, el papel o la ebonita (entre otros muchos), este método no resultaba económico, lo que llevó a la creación de las **primeras pinturas tóxicas antifouling**. “*Estas se componían de un aglutinante (binder), como aceite de trementina, nafta, goma laca, alquitrán y otros tipos de resina*”, y de tres posibles ingredientes como veneno: óxido de cobre, arsénico y óxido de mercurio. Esta pintura se denominaba “*cold plastic paint*”, **pinturas plásticas frías**, debido a que se aplicaba a temperatura ambiente. A pesar de ser efectiva, presentaba **varios inconvenientes**: elevado coste, alta tasa de lixiviación (disolución en el medio acuoso) y no controlada, y baja resistencia a la abrasión (Mishra, 2018).

A partir de las “*cold plastic paints*” se desarrollaron dos tipos de pinturas: las pinturas con base de resina y compuestos de cobre, y las “*hot plastic paints*” o **pinturas antifouling plásticas calientes**, con compuestos de sulfato de cobre junto con otros compuestos metálicos (Mishra, 2018).

En 1954 se inventó un **compuesto orgánico con estaño** que presentaba una eficacia del orden de 10 a 20 veces más que las pinturas antifouling hasta el momento empleadas. Este compuesto evolucionó hacia el óxido de tri-n-butilestaño (*tri-n-butyltin oxide*): la primera pintura antifouling con base de TBTO. Fue toda una revolución, ya que dominaría el mercado de los antifouling en la industria marina durante los próximos 50 años. Las primeras pinturas de TBTO presentaban una alta

eficacia, pero también una alta tasa de lixiviación (aunque menor que en los anteriores tipos de pinturas). En 1977, con la adición de uniones químicas adicionales para unir el TBTO a un polímero, se logró **reducir la tasa de lixiviación**, prolongando su vida útil. Los productos de estas reacciones químicas eran éster (acrilato de tri-n-butilestano) (TBTA) (*ester (tri-n-butyltin acrylate)*), metacrilato de tri-n-butilestano (TBTM) (*tri-n-butyltin methacrylate*), y poliacrilato-metacrilato de tri-n-butilestano (*poly tri-n-butyltin acrylate/methacrylate*). Estas pinturas presentaban una **característica hidrofílica** (afines al agua e insolubles en sustancias orgánicas como grasas), por lo que, frente a un esfuerzo cortante en el medio acuático debido al desplazamiento de la embarcación generaba el desprendimiento de una capa tras otra de manera progresiva. Este tipo de pinturas se denominaron **pinturas de copolímeros autopulimentables o autolimpiantes** (*self-polishing copolymer coating, SPC*) (Hellio and Yebra, 2009; Kumar, 2014; Zhou, 2015; Mishra, 2018).

Además de las pinturas autopulimentables de TBT mencionadas, se desarrollaron otro tipo de pinturas de TBT con menor desgaste por el rozamiento con el agua: los **polisiloxanos de organoestano** (*organotin polysiloxanes*) (Hellio and Yebra, 2009; Kumar, 2014; Zhou, 2015; Mishra, 2018).

En 1999, la IMO (Organización Marítima Internacional) decretó el **cese del uso de las pinturas de organoestano** a partir de 2003 en la industria marina, y la prohibición de su uso a partir de 2008, debido a su **elevada toxicidad para el medio marino**. Además de ser efectivo frente a los organismos típicos que componían el biofouling en las estructuras artificiales, también resultó ser efectivo frente a otras especies que no estaban contempladas dentro de los objetivos a combatir (Hellio and Yebra, 2009; Kumar, 2014; Zhou, 2015; Mishra, 2018; Roland and Aitha, 2018).

Durante esta **transición hacia pinturas libres de compuestos de organoestano**, resurgieron algunos compuestos que se habían estado usando antes de la aparición del TBT en las pinturas, como las **pinturas de óxido de cobre**, a las que se les añadieron **cobiocidas** y una mejora general en su composición. A su vez, se innovó con otro tipo de materiales y otras estrategias de control (Hellio and Yebra, 2009; Zhou, 2015; Mishra, 2018).

Piritionas de cobre y de zinc, y compuestos de organoarsénicos, de organohalógenos y de organosulfuros entraron a formar parte de los compuestos empleados en las pinturas antifouling como biocidas. También se introdujeron potenciadores de estos compuestos para mejorar su eficacia (Kumar, 2014; Mishra, 2018).

En cuanto a estrategias de control del biofouling, con el fin de conseguir un recubrimiento de alta eficacia con nulo impacto medioambiental, se desarrollaron los **recubrimientos antiadherentes (*foul release coating*)**. Este tipo de recubrimientos se basa en dificultar una fuerte adhesión por parte del biofouling a la superficie, empleando para ello **superficies de baja energía y de baja rugosidad**, empleando junto a estas, una de las siguientes propiedades: **hidrofílica** (atrae al agua, repele las grasas), **hidrofóbica** (repele el agua, atrae las grasas) o **anfifílica** (combina ambas propiedades). Estos recubrimientos, a diferencia de sus antecesores, **no son tóxicos**. Se caracterizan por presentar un bajo módulo elástico y una baja temperatura de transición vítrea. Gracias a este tipo de superficies, aunque el biofouling pueda adherirse a ellas, por acción del esfuerzo cortante con el agua cuando el barco está en movimiento, este se desprenderá con relativa facilidad (Hellio and Yebra, 2009; Kumar, 2014; Mishra, 2018).

Los actuales recubrimientos antifouling libres de estaño pueden clasificarse en 3 categorías (Mishra, 2018):

- Recubrimientos antifouling de libre asociación. Están compuestos por una matriz de resina en la que se dispersa y se produce una unión física a la matriz del cobre y de los alguicidas. Son de corta duración.
- Recubrimientos antifouling biodegradables. Presentan compuestos biológicos activos de bajo peso molecular que se liberan en el entorno marino y se degradan rápidamente por acción del agua.
- Recubrimientos antifouling autopulimentables. copolímeros basados en el poliacrilato-metacrilato de tri-n-butilestaño, en los que el TBT se reemplaza por cobre, zinc y sililos.

A continuación, se mencionan algunos compuestos y técnicas empleados en la **tecnología *foul release coating*** (Kumar, 2014; Fink, 2016; Mishra, 2018):

- Copolímeros anfifílicos: copolímeros de bloques de poliestireno-b-poliestireno con un grupo lateral de cadena anfifílica de polioxietileno-politetrafluoroetileno y poli (dimetilsiloxano)-b-poli(etilenglicol)-poliestireno, modificado con fluoroalquilo. Son copolímeros sintetizados que contienen polietilenglicol (PEG).
- Polímeros fluorados: poli (uretano) y epoxi fluorado con pigmentos de PTFE, poli (metacrilatos) perfluorados, y terpolímeros aleatorios reticulables basados en perfluoropoliéter (PFPE).
- Polímeros de siloxanos: poli (dimetilsiloxano) (PDMS) y poli (siloxano) – poli (uretano) reticulado.
- Recubrimientos combinados a base de flúor y silicio: mezclas de copolímeros acrílicos de siloxano fluorado con una matriz de PDMS.
- Recubrimientos de base de PEG: polietilenglicol terminado en metoxi (mPEG) conjugado con el aminoácido adhesivo l-3,4-dihidroxifenilalanina (DOPA).
- Recubrimientos sol – gel (*sol-gel coatings*): xerogel híbrido de sílice orgánicamente modificado (ORMOSIL) y nanocompuestos de óxido de titanio con PDMS.
- Recubrimientos autorreponibles (*self – replenishing coatings*): basados en el PDMS, con sistemas vasculares.
- Micro-topografías diseñadas: basados en las superficies de algunos animales y plantas marinos que presentan una superficie que repele y/o dificulta la adhesión del biofouling, como tiburones, la hoja de loto o la piel de las ballenas (Zhou, 2015).

2.1.5.2 RECUBRIMIENTOS PARA LA PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN

La necesidad de proteger las estructuras marinas artificiales de la corrosión surgió a raíz del **uso de aceros al carbono**, los cuales son altamente susceptibles a la corrosión marina. Los motivos por los que se usa este tipo de aceros en la mayoría de las estructuras artificiales marinas (flotantes y fijas) son su **economía**, su **facilidad de fabricación** y su **alta resistencia mecánica** (Mishra, 2018).

Los dos métodos de protección frente a la corrosión más empleados son: la **protección catódica y los recubrimientos**. Estos se emplean habitualmente **de forma combinada** (Mishra, 2018).

Hay **distintas variables** a tener en cuenta **cuando se aplica un recubrimiento**: tipo y acabado de superficie, si requieren fijadores base (*primers*), la vida útil estimada (determina el espesor de película seco o DFT (*Dry Film Thickness*) a aplicar), las condiciones ambientales en el momento de la aplicación, el método de aplicación (rodillo, spray, pincel), la temperatura de trabajo, la corrosividad del ambiente, la adición de peso sobre la película (fenómenos de biofouling, en caso de ser naturales, o la adición intencionada de recubrimientos por encima de esta), la resistencia a la abrasión, mecánica y frente a impactos de la película, el coste final, toxicidad... (García *et al.*, 2018; Mishra, 2018)

Existe una gran variedad de recubrimientos que protegen de la corrosión (Fink, 2016; Mishra, 2018):

- Caucho clorado. Presenta muy buena protección frente a la corrosión (hasta 84 meses de duración).
- Copolímeros de injerto de poli(anilina) (*poly(aniline) graft copolymers*). Se emplea en películas anticorrosión, electrodos, sistemas de disipación de electricidad estática y recubrimientos antifouling.
- Dipropionamidas de polimetilenpoliamina (*polymethylenepolyamine dipropionamides*). Es un buen inhibidor de la corrosión en aceros al carbono en entornos marinos, con muy baja toxicidad.
- Polisiloxano. Se trata de un recubrimiento de dos componentes: resina epoxy y alcoxisilanos.
- Poliuretano. Debido a su toxicidad se usa menos que las resinas epoxi.
- Resina epoxi de alquitrán de hulla.
- Resinas epoxis. Son las más comúnmente usadas. Suelen llevar aditivos que incrementan aún más la resistencia frente a la corrosión. También se pueden presentar con refuerzos cerámicos y fibras de vidrio.
- Siloxano alquídico.

Los aditivos y pigmentos juegan un papel crucial en el rendimiento de las pinturas, tanto las antifouling como las anticorrosivas. Respecto al segundo tipo, se pueden mencionar algunos (Mishra, 2018):

- Ácido canforsulfónico de polianilina (*polyaniline camphorsulfonic acid (CSA)*). Se encuentra presente como nanocompuestos híbridos orgánico-inorgánicos dispersos en recubrimientos epoxis. Presenta una gran eficacia de protección frente a la corrosión.
- Cromatos metálicos. Pasivan la superficie a proteger mediante una capa de óxido. Son altamente tóxicos.
- Metales de zinc y metales de aluminio. Aditivos empleados en las pinturas epóxicas, generando un comportamiento anódico en la pintura (actúa como ánodo de sacrificio).
- Óxido de grafeno (GO). Ofrece una eficaz barrera contra gases y humedad en compuestos orgánicos.
- Polianilina (PANI). Presenta una buena resistencia a la corrosión debido a que este compuesto sufre una reacción de oxidación-reducción que resulta en la pasivación de la superficie a proteger.

También, aunque no se apliquen de forma permanente sobre la superficie a proteger, existen **líquidos y aditivos inhibidores de la corrosión** que se emplean durante las labores de mecanizado (**lubricantes**), como las imidazolininas (*imidazolinines*), y también en motores de combustión interna alternativos, como la imida politiocíclica (*polythiocyclic imide*) o el anhídrido poli(etileno-co-propileno-g-succínico) (*poly(ethylene-co-propylene-g-succinic anhydride)*) (Fink, 2016).

Se han ensayado **biopelículas para proteger algunos metales frente a la corrosión**. En concreto, se llevaron a cabo varios estudios: en una aleación de aluminio 2024 con bacterias, y en aceros al carbono con homopolisacáridos y *Lactobacillus fermentum* T_s. Los resultados fueron reveladores, ya que, aunque tardaba un intervalo de tiempo en generar la película protectora, esta ofrecía una plena protección frente al medio marino de los metales (Mishra, 2018).

Se ha estudiado la opción de implementar **visualizadores de la corrosión** en los recubrimientos de las superficies metálicas susceptibles a la corrosión para actuar a

tiempo y corregir el defecto antes de que suceda el fallo por pérdida de resistencia mecánica y por fatiga con corrosión. Estos indicadores se basan en métodos colorimétricos a partir del pH y de la formación de determinados compuestos. “*Dos formulaciones de recubrimientos sensibles a la corrosión en los que se ha empleado una base de resina de uretano acrílico (una que contiene fenolftaleína, un indicador de pH, que indica corrosión con un cambio de color visible, y la otra que contiene fluoresceína, que es un indicador de corrosión de pH a través de cambios fluorescentes) exhiben una indicación definida de corrosión*” (Mishra, 2018). También se ha estudiado este método para aplicarlo en las cabezas de los tornillos en los que el espárrago, oculto en la rosca, pueda presentar signos de corrosión, facilitando la **inspección de las instalaciones sin necesidad de desmontarlas** (Mishra, 2018).

2.1.5.3 CABOS Y CUERDAS

Aunque ya se ha presentado en anteriores apartados como una fibra de alta resistencia, de alta relación esfuerzo-peso, de alta resistencia a la corrosión química, a la degradación por luz UV y a la abrasión, y de baja densidad (flota en el agua), las fibras de **polietileno de ultra-alto peso molecular (*ultra-high molecular weight polyethylene* (UHMWPE))** han conseguido abrirse un camino en la industria marina. Su aplicación más destacable son los cabos, que se emplean para amarrar al puerto todo tipo de buques: desde los barcos recreativos hasta los superpetroleros y gaseros (Spalding and Chatterjee, 2017). Para resistir tales esfuerzos, durante la confección se retuercen las fibras y las filásticas sobre sí mismas, y estas se trenzan (en sentido opuesto al de torsión de la filástica) para formar los cordones, que finalmente, se entrecruzan para obtener el cabo final, tal y como se observa en la [Ilustración 6](#) (Fink, 2016).

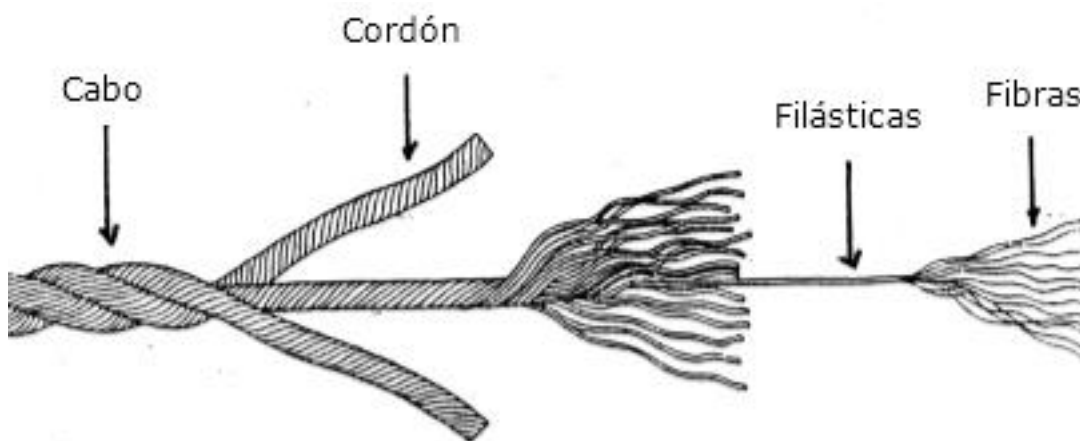


Ilustración 6: composición de un cabo ([*Cabullería \(miblogdenautica.blogspot.com\)*](http://Cabullería(miblogdenautica.blogspot.com))).

2.1.5.4 JUNTAS Y SELLADORES

Una de las propiedades de los **polímeros elastómeros** es su elasticidad y su capacidad de deformarse pudiendo recuperar su forma primitiva. Sumado a otras propiedades comentadas, como su resistencia a los productos químicos, al agua o a la radiación UV, los convierte en materiales potenciales para **aplicaciones de estanqueidad y sellado** (Mishra, 2018). En el ámbito marino es posible encontrar estos materiales cumpliendo este propósito: ojos de buey, puertas estancas, tapas de registros de tanques de lastre, de agua, de combustible y de aceite; intercambiadores de calor, juntas de cierre de gambuzas...

Algunos de estos presentan un **carácter adhesivo**, lo que favorece la unión entre las superficies de contacto. Se elegirá el material de acuerdo con los esfuerzos que deban soportar, la flexibilidad requerida, la compatibilidad con los materiales con los que estará en contacto (y del fluido), las necesidades de sustitución, la vida de servicio (degradación del material) y el coste económico (Mishra, 2018). Los materiales poliméricos más empleados para esta aplicación son (Fink, 2016; Mishra, 2018; Burgaz, 2019):

- Caucho butílico. No se emplea para aplicaciones debajo del agua debido a su baja capacidad de adhesión y solubilidad en combustibles. Otros inconvenientes de este material son su pegajosidad, que facilita el atrapamiento de partículas de suciedad, su dificultad para usarlo en climas fríos y su deslizamiento sobre la superficie

adherida cuando se aplica un esfuerzo no perpendicular a la superficie de adhesión con temperaturas de más de 30°C y humedad. A pesar de ello, resulta muy económico, resiste sin problemas la luz solar y presenta una larga vida útil.

- Neopreno: empleado para sellar las tapas de acceso a tanques de combustible. Es impermeable a los combustibles y al agua, y presenta buena resistencia al calor.
- Poliéter: presenta buena resistencia a agentes limpiadores y aceites, también presenta buena flexibilidad y no es tóxico.
- Poliuretano flexible y compuestos con base de poliuretano: presenta una fuerte adhesión a superficies en la gran mayoría de materiales (metales, cerámicas, polímeros), no se degrada ante la presencia de agua ni de luz UV, y una vez que está curado conserva su elasticidad. Presenta aplicaciones en común con las resinas epóxicas, como la construcción y reparación de los cascos de embarcaciones recreativas a vela, a motor y a remo, y otras aplicaciones como accesorios a través del casco, juntas de casco a cubierta, ojos de buey y uniones de madera con fibra de vidrio.
- Selladores con base de polisulfuro. Presenta propiedades algo menores que las del poliuretano. No debe usarse con superficies de materiales poliméricos artificiales debido a su reactividad. Aun así, este tipo de selladores son de uso polivalente, con buenos resultados en superficies sumergidas en el agua.
- Siloxano. Presenta buena elasticidad, buena estabilidad frente al calor, alta resistencia a los ataques químicos y no es tóxico, aunque sus propiedades son algo peores que los de los selladores de poliuretano flexible y con base de polisulfuro. Su reemplazo genera residuos sobre la superficie adherida, lo que dificulta la instalación de un sellador nuevo. Una de sus aplicaciones es su uso en tanques de agua potable.
- Polímero de poliéter terminado en silano/sililo (*silyl-terminated polyether* (STPE)): presenta mejores propiedades de adhesión que los compuestos de poliuretano y siliconas.

2.1.5.5 AISLAMIENTO FRENTE AL RUIDO Y AMORTIGUACIÓN DE VIBRACIONES

Algunos polímeros presentan la propiedad de amortiguar o de disipar ondas mecánicas. En particular, debido a su gran elasticidad y capacidad de elongación frente a esfuerzos externos sin deformarse de manera permanente, junto a su durabilidad y resistencia a la corrosión en entornos marinos, y a la fatiga de ciclos repetitivos sin menguar sus propiedades, los **elastómeros** son los materiales empleados por excelencia para este tipo de aplicaciones. Ejemplos de su uso se encuentran en buques de pasaje y equipos de rastreo y detección SONAR (pesca, submarinos de investigación o de guerra, armadas) (Mishra, 2018). Las vibraciones pueden reducirse de 3 formas (Mishra, 2018):

- a) Eliminando el foco que lo produce.
- b) Desincronizando las frecuencias de las ondas originales del foco con la materia que lo rodea, de manera que se obtenga unas ondas finales menores que las iniciales. Esto se consigue mediante la insonorización o aislamiento del foco de ruido.
- c) Absorbiendo las vibraciones.

Los elastómeros aplican, según el tipo y la forma de propagación de la onda (refiriéndose a ondas mecánicas que se transmitan a través del aire o de un sólido), a la insonorización y a la absorción de las perturbaciones. En el último caso, **al absorber las vibraciones, el material lo transforma en calor a través del movimiento y del roce** entre las moléculas del material, disipando la perturbación. Un ejemplo de polímero elastómero empleado es la espuma de poliuretano flexible (Burgaz, 2019).

Existen **compuestos con matriz polimérica y fibras/refuerzos/partículas poliméricas** empleados en este campo. Algunos ejemplos son: mezclas de cloruro de polivinilo, polietileno clorado y caucho natural epoxidado; mezclas de polipropileno y caucho butílico; y compuestos de redes de polímeros interpenetrados (IPNs) de acrilato de uretano con caucho de nitrilo. También se emplean **compuestos de matriz metálica con refuerzo de polímeros elastómeros**. Las bancadas y puntos de apoyo de motores, amortiguadores de transmisiones mecánicas giratorias y algunos recubrimientos empleados en la marina de guerra contienen estos compuestos y

polímeros elastómeros en su composición, lo que les permite disminuir la transmisión del ruido al exterior (Mishra, 2018).

2.1.5.6 ACEITES LUBRICANTES DE MOTORES (MARINOS)

Otra aplicación de los polímeros se encuentra en los motores marinos. En concreto, los aceites lubricantes, que incluyen (Fink, 2016):

- Compuestos borados y de poli (buteno) de alto peso molecular. Presentan propiedades dispersantes.
- Compuestos alquilfenatados sobrebasificados de metales alcalinotérreos sulfurados, o simplemente, fenatos sobrebasificados. Presentan propiedades detergentes, dispersantes, neutralizantes de ácidos, antioxidantes, anticorrosión y con capacidad de separar el agua del aceite.
- Sales metálicas sobrebasificadas. Mejora las propiedades detergentes y antioxidantes del lubricante.
- Compuestos lubricantes de alquilsalicilato. No contienen poli (buteno). Con propiedades antioxidantes.
- Lubricantes biodegradables. Están basados en aceites con base biodegradable, como un polioléster o un poli (alquilen) glicol, al que se le añade un espesante (con base de sulfonato de calcio), y un aditivo antidesgaste (fosfolípidos naturales). Para determinadas aplicaciones en las que puede dañarse el medioambiente se añade lecitina.

2.1.5.7 INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y DEL GAS

La industria de la extracción y transporte del petróleo también demanda este tipo de materiales. En concreto, existen 4 aplicaciones en las que su uso resulta fundamental (Mishra, 2018):

- Su uso como **parte de los fluidos empleados para la perforación de pozos petrolíferos**. La adición de sustancias como compuestos de imidazolina o sales de amonio cuaternario a estos fluidos, mejora las propiedades reológicas de los lodos que se extraen en la perforación, además de que mejora notablemente la resistencia

a la corrosión de las líneas de acero que conducen dichos lodos, en especial del sulfuro de hidrógeno, un compuesto binario presente en el crudo extraído de los pozos (Fink, 2016; Mishra, 2018).

- **Líneas de transporte de crudo de instalaciones, refinerías y terminales del petróleo.** Determinados termoplásticos como el polieteretercetona (*polyetheretherketone* (PEEK)), el polioximetileno (también conocido como acetal, poliacetal o poliformaldehído) (*polyoxymethylene* (POM)) y el sulfuro de polifenileno (*polyphenylenesulphide* (PPS)); elastómeros como el copolímero de etileno y tetrafluoroetileno (*copolymer of ethylene and tetrafluoroethylene* (Viton® ETP)), el copolímero de tetrafluoroetileno y propileno (*copolymer of tetrafluoroethylene and propylene* (TFE/P)) y el perfluoroelastómero (*perfluoroelastomer* (FFKM)); algunos materiales compuestos poliméricos como el epoxi reforzado con vidrio (*glass reinforced epoxy* (GRE)); algunos materiales compuestos hechos a partir de resinas termoestables de poliéster, vinil éster, bismaleimidas (BMI) y epoxis; y refuerzos mediante fibra de vidrio o fibra de carbono (según los costes dispuestos a asumir), presentan las propiedades idóneas para su uso en este campo: resistencia al agua de mar, a los rayos UV, a bruscas descompresiones, a la corrosión (frente al H₂S, entre otros) y al propio crudo que se transporta por la línea a altas presiones y temperaturas (algunas líneas soportan hidrocarburos presurizados con temperaturas de hasta 200°C. Las presiones pueden llegar hasta los 500-700bar en algunos casos). También presentan alta resistencia a los esfuerzos de fatiga.
- **Líneas de trasiego de crudo buque-buque y buque-terminal.** Los polímeros más empleados son: el caucho estireno butadieno (*styrene butadiene rubber* (SBR)), el caucho nitrilo (*nitrile butadiene rubber* (NBR)) y el politetrafluoroetileno (*polytetrafluoroethylene* (PTFE)). Presentan una buena resistencia al agua de mar, a los rayos UV y al petróleo (el cual se transporta a presiones y temperaturas medias), una muy buena resistencia a la abrasión y al desgarró, y buena resistencia a fuertes variaciones de presión, a la corrosión y a los esfuerzos de fatiga. El PTFE también se aplica a juntas de bombas de crudo (véase [Ilustración 7](#)) y como recubrimiento en depósitos, mangueras de trasiego y tuberías

de transporte de productos químicos corrosivos. Además, presenta propiedades ignífugas.



Ilustración 7: junta de un rotor de una bomba de carga de un buque petroquímico. Se puede apreciar el desgaste de la junta de PTFE, la cual fue reemplazada por una nueva. Este elemento está sometido a rozamientos por el giro del rotor cuando está en marcha, y a las temperaturas del líquido que bombea en ese momento (Santiago Conde Sabiote).

- **Aislamiento térmico de líneas y tanques de gas licuado.** Para garantizar la mínima transmisión del calor a la carga (y evitar que esta se evapore rápidamente), se emplean revestimientos de espuma de poliuretano rígido (*polyurethane foam* (PU)) y espuma de poliuretano con refuerzo ortogonal de fibra de vidrio (Burgaz,

2019), en los tanques de carga y líneas de los buques destinados a transportar gases licuados del petróleo, como el gas natural (LNG); y las terminales de carga y de descarga de estos productos. Además de su destacable propiedad como aislante térmico, cabe mencionar su óptima resistencia mecánica para estas aplicaciones y su gran ligereza.

2.1.5.8 APLICACIONES EN LA LUCHA CONTRA INCENDIOS, BOTES DE SUPERVIVENCIA Y BARRERAS ANTICONTAMINACIÓN. OTROS USOS

Además de todas las aplicaciones comentadas, algunos polímeros se emplean en labores de lucha contraincendios, supervivencia en la mar, recubrimiento de cables eléctricos y en la construcción naval de barcos rápidos y de barcos recreativos. Tal es el caso de los siguientes (Mishra, 2018):

- Espuma de polimetacrilimida (*polymethacrylimide foam* (PMI)). Presenta la mayor resistencia mecánica de todas las espumas poliméricas. También presenta muy buena resistencia a altas temperaturas, y en caso de incendio, emite humos poco densos y libres de halógenos. Se emplean en la construcción de **embarcaciones de alta velocidad**.
- Poli (cloruro de vinilo) (*poly (vinyl chloride)* (PVC)) y espuma de PVC reticulado. A pesar de presentar una alta toxicidad los gases que desprende en caso de incendiarse, el PVC muestra una alta resistencia al fuego, además de que puede fabricarse con un amplio rango de rigideces. Por ello, se reserva para aplicaciones al aire libre, como **señalizaciones y mobiliario exterior**; también en algunas partes de las embarcaciones recreativas, como el casco, los mamparos y los costados.
- Polímero epoxi reforzado con vidrio (*glass reinforced epoxi* (GRE)). Empleado en las **líneas contraincendios** por su resistencia mecánica, su resistencia a las radiaciones UV, a la corrosión y al agua de mar.
- Polimetilmetacrilato (*polymethylmethacrylate* (PMMA)). Se trata de un polímero rígido, tenaz, ligero, transparente y resistente a ser rayado (a diferencia del policarbonato, que se raya fácilmente), a químicos, al agua de mar y a las

radiaciones UV (no amarillea), lo que lo hace apropiado para su uso en **ventanales de barcos**: ventanas, parabrisas, escotillas...

- Poliuretano flexible (*thermoplastic polyurethane* (TPU)). Como aplicación destacable se puede mencionar el **recubrimiento de cables eléctricos** y su uso en **mangueras**.
- Recubrimientos de nailon tejido con caucho butílico, caucho natural, poliuretano o policloropreno. Para aplicaciones como **balsas de supervivencia**, chalecos salvavidas y otros **dispositivos de flotación personales**.
- Resinas fenólicas (*phenolic resins*) y resinas de poliéster. Permiten una fácil mecanización de su superficie, presentan baja capacidad de absorción de agua, ofrece protección frente a la corrosión y resiste a las llamas. Su principal aplicación en este ámbito son los **botes de supervivencia** y los **botes de caída libre** de abandono. El casco de estos barcos suele presentar un acabado de gelcoat de poliéster a base de isoftálico/neopentilglicol.
- Tejidos a base de nailon recubiertos con hypalon, policloropreno, PVC o mezclas de caucho de PVC/nitrilo. Presentan buena resistencia a los hidrocarburos, pero no soportan altas presiones. Por ello, una de sus aplicaciones son las **barreras anticontaminación** de vertidos de petróleo.

2.1.6 ADITIVOS ANTIFOULING EN ENTORNOS MARINOS (COBRE, GRAFENO)

Los aditivos juegan un papel importante en los polímeros. Entre otras funciones, se pueden destacar las siguientes (Malpass, 2010):

- Estabilizar el polímero.
- Facilitar su procesado.
- Mejorar sus propiedades.

En la siguiente lista se incluye una clasificación de aditivos empleados en los materiales poliméricos (Hellio and Yebra, 2009; Malpass, 2010):

- | | |
|---|--------------------------|
| – Absorbentes y estabilizadores de luz ultravioleta | – Agentes antibloqueo. |
| | – Agentes antiestáticos. |

- Agentes de deslizamiento.
- Agentes de reticulación.
- Antiespumante.
- Antioxidantes.
- Anti-sedimentación.
- Auxiliares de procesamiento de polímeros.
- Ayudas en la dispersión.
- Biocidas (antimicrobianos, fungicidas, alguicidas, insecticidas...).
- Blanqueadores ópticos.
- Captadores de ácido.
- Colorantes.
- Conservantes.
- Deshidratadores y/o antigasificación.
- Desodorantes.
- Inhibidores de la corrosión instantánea.
- Inhibidores de la corrosión.
- Lubricantes.
- Modificadores de propiedades eléctricas.
- Retardantes de llama.
- Secadores.

Las concentraciones de aditivos varían desde las 500ppm hasta las 10.000ppm (Malpass, 2010).

En el caso de los recubrimientos antifouling, los **aditivos biocidas** son determinantes en las propiedades finales del recubrimiento. Gracias a ellos, es posible inhibir la adhesión de los microorganismos.

“Sólo unos pocos biocidas están autorizados por la Unión Europea y comercializados: 3 derivados del cobre (cobre, tiocianato de cobre y óxido de dicobre), 5 biocidas de refuerzo (DCOIT, Zineb, piritiona de cobre, piritiona de zinc y un sustituto del cobre llamado Tralopyril)” (Faÿ et al., 2019). Actualmente, la piritiona de zinc está bajo revisión en la Unión Europea (Soon et al., 2019). A continuación, se hablará brevemente de estos aditivos como agentes biocidas:

- **Cobre.** Su nombre se remonta a la isla de Chipre (*Cyprus*), debido sus ricas minas en este metal (Espírito Santo et al., 2014). Se sitúa en el bloque de metales de transición, en la columna IB, ocupando el puesto 29 en la tabla periódica. Tiene un peso molecular de 63,55 g/mol (National Center for Biotechnology Information, 2015). Su uso como biocida va más allá de la construcción naval. Se ha empleado con el fin de evitar la propagación de patógenos que provocan enfermedades. Su

uso se contempla principalmente en **aplicaciones de desinfección del agua** (Espírito Santo *et al.*, 2014; Tamayo *et al.*, 2016). Además de **tuberías**, también se emplea en sistemas de **tratamiento del agua** mediante iones cobre-plata (CSI, *Copper-Silver Ionization*), desinfectándola de la bacteria *Legionella pneumophila* (June and Dziwulski, 2018). “*El cobre ocupa el quinto lugar entre los diecisiete metales más tóxicos para las bacterias (...), precedido por la plata, el mercurio, el cromo y el cadmio*” (Espírito Santo *et al.*, 2014). Además, este metal está considerado como **uno de los más tóxicos para el medio acuático**. El cobre puede generar daños en los organismos mediante varios mecanismos. El más destacado es la **reacción RedOx que tiene con el oxígeno y con restos de azufre** del medio (Espírito Santo *et al.*, 2014). Se ha demostrado que aumenta su efectividad cuando se trabaja con este a escala nanométrica sobre algas, bacterias, hongos y virus (Tamayo *et al.*, 2016). Desde la prohibición del TBT, el cobre y sus compuestos han ocupado un lugar importante en la aplicación de pinturas antifouling (Zhou, 2015). Uno de los compuestos antifouling más empleados actualmente es el **acrilato de cobre** (Zhou, 2015).

- **Óxido de dicobre**: otros nombres son: **óxido de cobre rojo, Cupramar o Perenox**. Su peso molecular es 145,1 g/mol, su fórmula química es $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{O}$, y su estructura molecular se puede observar en la [Ilustración 8](#) (*Dicopper oxide / Cu2H2O - PubChem*, no date). Este compuesto se presenta unido a la matriz de la pintura antifouling y se va liberando al medio acuático de manera constante en forma de iones de cobre, los cuales actúan como biocidas (Hellio and Yebra, 2009; Zhou, 2015). Junto con el cobre, son los aditivos biocidas más empleados en las pinturas antifouling desde la prohibición del TBT. Al igual que el cobre y sus compuestos, presenta una **elevada toxicidad** (Hellio and Yebra, 2009).

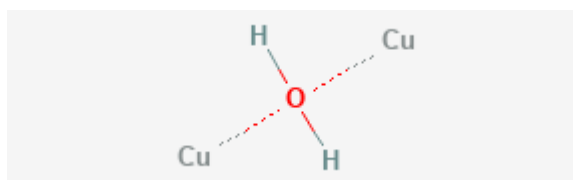


Ilustración 8: estructura molecular del óxido de dicobre ([Dicopper oxide / Cu2H2O - PubChem \(nih.gov\)](#)).

- **Tiocianato de cobre:** compuesto químico con un peso molecular de 179,7 g/mol. Su fórmula química es $C_2CuN_2S_2$, y su estructura molecular se muestra en la [Ilustración 9](#) (*Copper thiocyanate* / $C_2CuN_2S_2$ - *PubChem*, no date). Se emplea en **sustitución del óxido de cobre rojo cuando se pretende conseguir colores más brillantes y claros en las pinturas antifouling**. Resulta mejor alternativa que otros compuestos de cobre, como el bromuro de cobre, el yoduro de cobre o el cianuro de cobre (**óptimo equilibrio entre solubilidad, toxicidad y economía**) (Hellio and Yebra, 2009). **En el medio marino se degrada rápidamente** (ECHA, no date), aunque presenta una **elevada toxicidad** (Wypych and Wypych, 2015).



Ilustración 9: estructura química del tiocianato de cobre ([Copper thiocyanate](#) / $C_2CuN_2S_2$ - [PubChem \(nih.gov\)](#)).

- **Piritiona de cobre:** su nombre químico es bis(1-hidroxi-1H-piridina-2-tionato-O,S)cobre (*bis(1-hydroxy-1H-pyridine-2-thionate-O,S)copper*), aunque también está registrado como cobre; 1-hidroxipiridina-2-tiona (*copper; 1-hydroxypyridine-2-thione*), con un peso molecular de 317,9 g/mol. Su fórmula química es $C_{10}H_{10}CuN_2O_2S_2$, y su estructura molecular se muestra en la [Ilustración 10](#) (*Copper pyrithione* / $C_{10}H_{10}CuN_2O_2S_2$ - *PubChem*, no date; European Commission, 2015). Está considerado como un **biocida de refuerzo (booster biocide)**, ya que es eficaz frente a determinados objetivos (biofouling blando en concreto). Se emplea junto con el cobre, potenciando los efectos de este y mejorando la eficacia de la pintura. **No es biodegradable** y es persistente en medios con baja luminosidad (presenta una **alta tasa de degradación mediante fotólisis** (Hellio and Yebra, 2009)), pero las concentraciones empleadas en las

pinturas de este aditivo son muy bajas (<4%). Además, **no tiende a acumularse en altas dosis** en los organismos marinos (European Commission, 2015).

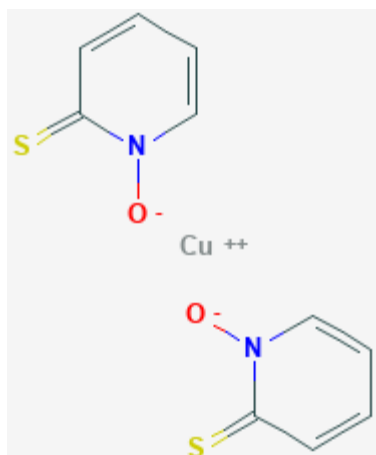


Ilustración 10: estructura de la piritiona de cobre ([Copper Omadine / C10H8CuN2O2S2 - PubChem \(nih.gov\)](#)).

- **Piritiona de zinc:** su nombre químico es Zinc; 1-oxidopiridin-1-ilo-2-tiolato (*Zinc;1-oxidopyridin-1-ium-2-thiolate*), aunque presenta otras denominaciones: piridintionato de zinc, bis (2-piridiltio) zinc, 1,1'-dióxido de bis (1-hidroxi-2 (1H) -piridintionato-O, S) zinc y sal de zinc de N-óxido de 2-mercaptopiridina. Su peso molecular es 317,7 g/mol, y su fórmula química es $C_{10}H_8N_2O_2S_2Zn$. Su estructura molecular se muestra en la [Ilustración 11](#). Entró en uso en 1991, y es ampliamente usado como alguicida, bactericida y fungicida. **Puede actuar como biocida autónomo o mezclado con otros**, como el ditiocarbamato de zinc o el tiocianato de cobre. **“Funciona restringiendo la síntesis de ATP (adenosín trifosfato) en las células procariotas y obstaculizando el transporte de membrana en las bacterias”** (Soon *et al.*, 2019). Su uso en pinturas antifouling está siendo **actualmente revisado por el Reglamento de Productos Biocidas (BPR) de la UE**. Por lo general, **“los organismos marinos demuestran una gran sensibilidad a la ZnPT, del orden de concentraciones de $\mu g/l$ ”** (Soon *et al.*, 2019). Presenta una **toxicidad muy alta para algunas especies** de peces, plancton, carídeos y erizos de mar. En el artículo de revisión de Soon *et al.* (2019) se describe con más detalle sobre una gran variedad de especies de organismos marinos que pueden ser fácilmente afectados por este aditivo, y sus dosis correspondientes para que tenga efecto. Los **mecanismos de descomposición** de este compuesto son varios:

biológicos, fotólisis e hidrólisis. Sin embargo, algunos de estos procesos no son del todo comprendidos por el momento. Además, aunque en estudios de laboratorio ha demostrado una rápida degradación por medio de estos procesos (unos más rápidos que otros), **se requieren unas condiciones específicas para que se desarrolle correctamente**, por lo que **resulta fácil que se acumule en el medio acuático**. Por el momento, los productos antifouling que lo contienen pueden presentar concentraciones de hasta el 7% de masa (Soon *et al.*, 2019).

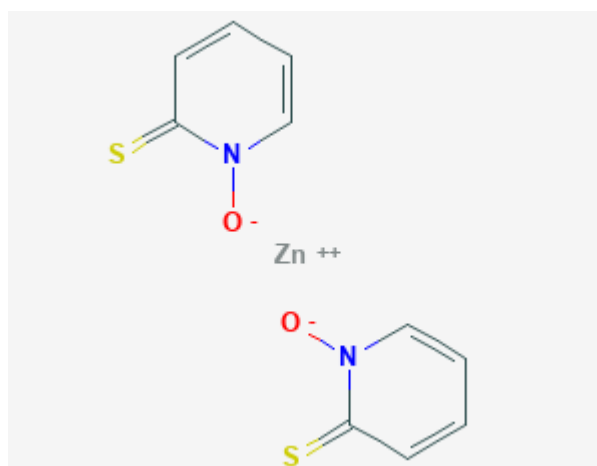


Ilustración 11: estructura química de la piritiona de zinc ([Pyrimethionine zinc / C10H8N2O2S2Zn - PubChem \(nih.gov\)](#)).

- **DCOIT**: su nombre químico es 4,5-dicloro-2-octilisotiazol-3(2H)-ona (4,5-Dichloro-2-octylisothiazol-3(2H)-one), aunque también es conocido como **Kathon 930**. Tiene un peso molecular de 282,2 g/mol, y su fórmula molecular es $C_{11}H_{17}Cl_2NOS$. Su estructura química se representa en la [Ilustración 12](#). Es un **biocida de refuerzo de amplio espectro**, empleado junto con sustancias como el óxido de cobre. Es eficaz frente a una amplia variedad de especies que forman el biofouling: algas, hongos, bacterias y moluscos. Entró en comercialización en 1986 y continúa usándose actualmente (European Commission, 2014). Aunque el compuesto **no está considerado como biodegradable** según los tests realizados, la **descomposición principal se produce debido a la acción biológica del medio**, en un orden de 200 veces más rápido que a través de los procesos de hidrólisis y fotólisis (Gabe, Guerreiro and Sandrini, 2021). **Los productos que genera de su degradación son menos tóxicos**, y varios de ellos sí están considerados como **biodegradables**. Se comercializa mezclado en pinturas antifouling con una

concentración de entre el 1% y el 3% en masa, siendo las pinturas con un 2% en masa las más empleadas. Se aplica en superficies en contacto con el agua marina de la industria offshore y buques mayores de 25m de eslora (incluidos barcos recreativos) (European Commission, 2014).

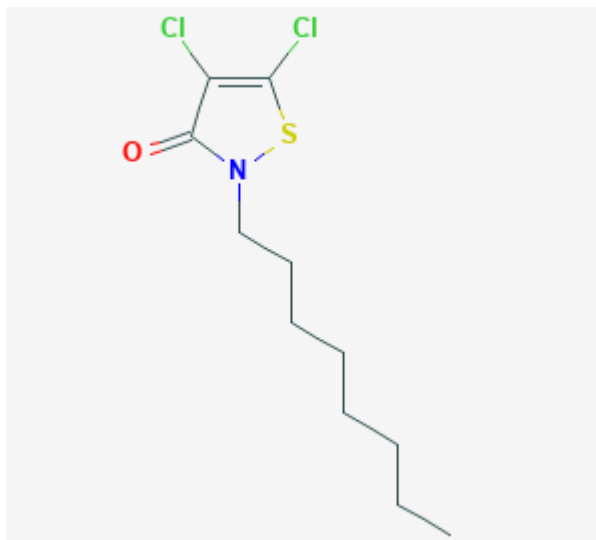


Ilustración 12: estructura química del DCOIT ([Kathon 930](#) / [C11H17Cl2NOS](#) - [PubChem \(nih.gov\)](#)).

- **Tralopyril**: su nombre químico es 4-bromo-2-(4-clorofenil)-5-(trifluorometil)-1Hpirrol-3-carbonitrilo (*4-bromo-2-(4-chlorophenyl)-5-(trifluoromethyl)-1Hpyrrole-3-carbonitrile*). Tiene un peso de 349,5 g/mol por unidad repetitiva, y su fórmula molecular es $C_{12}H_5BrClF_3N_2$. Su estructura química se representa en la [Ilustración 13](#). Su **funcionamiento** se basa en el “*desacoplamiento de la fosforilación oxidativa mitocondrial*”, el cual provoca la **interrupción de suministro de energía en la célula**. No es **biodegradable**, pero su proceso de degradación sucede tanto en aguas marinas como dulces, siendo en el segundo medio a un ritmo considerablemente menor. El **proceso de degradación** se desarrolla **a través de la hidrólisis y la fotólisis**. Se emplea en “*estructuras sumergidas para proteger las superficies sumergidas de la suciedad de percebes marinos, hidroides, limo y algas marrones*”. Su aplicación no está permitida en barcos de eslora inferior a 25m (European Commission, 2019).

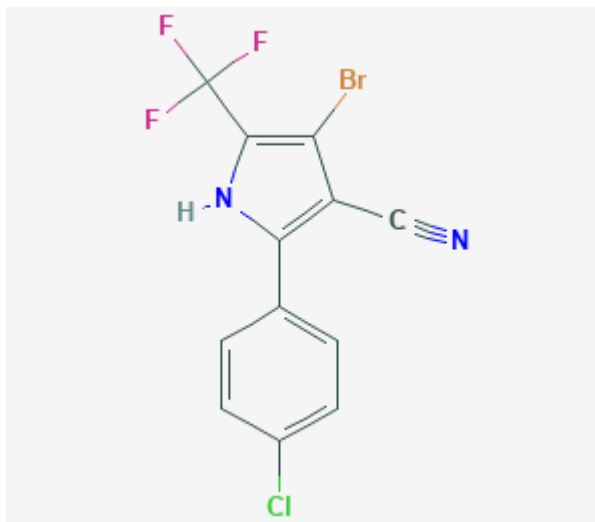


Ilustración 13: estructura química del Tralopyril ([Tralopyril / C12H5BrClF3N2 - PubChem \(nih.gov\)](#)).

- **Zineb**: su nombre químico es etilenbis de zinc(ditiocarbamato)(polimérico) (*Zinc ethylenebis(dithiocarbamate)(polymeric)*). Su unidad repetitiva tiene un peso molecular de 275,7 g/mol, y su fórmula molecular es $(C_4H_6N_2S_4Zn)_x$. Su estructura química es la que se muestra en la [Ilustración 14](#). Es un **biocida de refuerzo o “booster biocide”**, que se añade a las pinturas antifouling con base de cobre, potenciando sus efectos y ampliando su espectro de acción. Está diseñado para **actuar sobre varias especies** de algas, diatomeas (limos) e invertebrados (moluscos). **No es biodegradable** en el medio marino, pero sí que **se degrada mediante procesos hidrolíticos**, por lo que **no se acumula en el medio marino** (aunque sí es propenso a acumularse en agua dulce). Se comercializa en pinturas para uso profesional y no profesional, con unos porcentajes en masa de, respectivamente, 10% y 4,53% (European Commission, 2013).

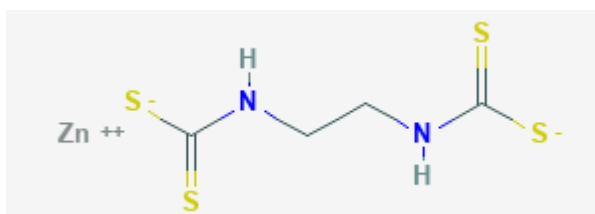


Ilustración 14: estructura química del Zineb ([Zineb / C4H6N2S4Zn - PubChem \(nih.gov\)](#)).

Existen otros biocidas admitidos en territorio europeo, como la tolilfluanida (*tolylfluanid*), la medetomidina (*medetomidine*) o la diclofluanida (*dichlofluanid*).

Otros países son más permisivos con el empleo de compuestos antifouling, como Japón (Soon *et al.*, 2019).

Faÿ *et al.* (2019) llevaron a cabo un estudio sobre **materiales antifouling eficientes, biodegradables y no dañinos para el medio ambiente**. Compararon la eficacia y toxicidad de 3 pinturas fabricadas con un aditivo específico cada uno: monooleato de polietilenglicol sorbitán (*polyethylene glycol sorbitan monoleate*) (Tween 80), Trioleato de sorbitán (*sorbitan trioleate*) (Span 85) y siloxano de polietilenglicol, (*PEG-silane*). Como aglutinante se empleó un polímero biodegradable, poli(ϵ -caprolactona-co- δ -valerolactona) (P(CL-VL) 80-20). Todas ellas presentaban en su composición tiocianato de cobre (CuSCN). La pintura se imprimó sobre un soporte de policarbonato. Llevaron a cabo pruebas en agua destilada para evaluar sus parámetros de funcionamiento (características, ángulo de contacto, tasa de hidratación, liberación de cobre) durante 1 mes aproximadamente, y seguidamente realizaron pruebas en agua de mar durante 13 meses. Los resultados revelaron una baja toxicidad junto con una óptima eficacia de resistencia a la adhesión del biofouling, con un espesor de la biopelícula de entre 1 y 8 μm , dependiendo del tipo de pintura empleado.

Otro material estudiado como **alternativa a los biocidas** empleados actualmente es el **grafeno**. El grafeno es el primer material 2D que se ha conseguido aislar y caracterizar. Está compuesto por átomos de carbono en disposición hexagonal. Presenta una alta dureza, una gran flexibilidad, es inerte a los productos químicos y es ópticamente transparente. Los 3 posibles métodos de obtención del grafeno (G) son los siguientes: óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido (rGO) y deposición química de vapores (*Chemical Vapor Deposition*, CVD). A través del último método de obtención, aplicado sobre láminas de cobre, germanio u óxido de silicio, se ha descubierto hace unos años su capacidad antibacteriana (Viera, Rastelli and Dalfovo, 2015). Viera, Rastelli y Dalfovo (2015) estudiaron si la capacidad de adherencia de dos bacterias (*Pseudomonas sp.* y *Desulfovibrio*) se veía mermada sobre una probeta de acero SAE 1010 con una película de G y sobre otra probeta de vidrio con recubrimiento de G. En el estudio observaron “una menor adherencia de ambas cepas bacterianas sobre las probetas de acero con la película de G, no observándose este resultado sobre el vidrio”.

2.1.7 MATERIALES POLÍMEROS CON ADITIVOS ANTIFOULING PARA EL ENTORNO MARINO

Aunque los materiales poliméricos han sido los más empleados en los recubrimientos, también existen otros materiales, como los cerámicos, que han suscitado interés por sus propiedades para su aplicación como antifouling en determinados campos de la industria marítima (García *et al.*, 2018). No obstante, los recubrimientos poliméricos (tanto pinturas como materiales) continúan siendo los principales dominantes en este mercado. Las principales compañías fabricantes de recubrimientos de protección siguen apostando por estas, y por las nuevas generaciones de pinturas, destacando las pinturas antifouling, como los recubrimientos de PEG y siloxanos.

El empleo de materiales metálicos en la construcción de los cascos de los barcos despertó la necesidad de buscar sistemas antifouling alternativos, debido al par galvánico que se generaba entre el casco, normalmente de acero al carbono, y las películas protectoras hasta entonces empleadas (láminas de cobre). La solución a este problema surgió en forma de pinturas poliméricas de base de cobre y resinas (las llamadas *cold plastic paints*). Sin embargo, estos recubrimientos presentaban los inconvenientes del alto coste, la alta tasa de lixiviación y la baja resistencia a la abrasión. Por lo tanto, estos constituirían los siguientes problemas a solventar durante las próximas décadas (Mishra, 2018). Más adelante, en 1977, apareció el primer recubrimiento polimérico de TBT autopulimentable. Este recubrimiento se basaba en polímeros acrílicos con grupos de tributilo de estaño unidos mediante enlaces de éster (Kumar, 2014) (en la [Ilustración 15](#) se puede observar su estructura química). Esta pintura antifouling conseguía solventar satisfactoriamente los 3 problemas surgidos a raíz de aquellas primeras pinturas antifouling. También se desarrollaron los polisiloxanos de organoestaños, los cuales no eran autopulimentables, y, por lo tanto, prolongaban la duración del biocida y del recubrimiento. Sin embargo, a raíz de los compuestos de organoestaño empleados surgió otro problema, el cual obligó, una vez más, a tomar medidas e innovar, en este caso, hacia recubrimientos menos nocivos con el medio ambiente. Antiguos biocidas, como el cobre, volvieron al mercado con éxito (el acrilato de cobre, por ejemplo. Véase la [Ilustración 16](#)), esta vez, incorporándose a las fórmulas empleadas en pinturas con TBT, reemplazándolo, y añadiéndole a la fórmula otros cobioicidas ya comentados. Además, durante las últimas décadas han ido

evolucionando las fórmulas de las pinturas, a fin de conseguir una eficacia óptima y una larga duración. Se han empleado copolímeros, resinas epoxis y poliamina quinonas con resultados satisfactorios (Fink, 2016; Mishra, 2018).

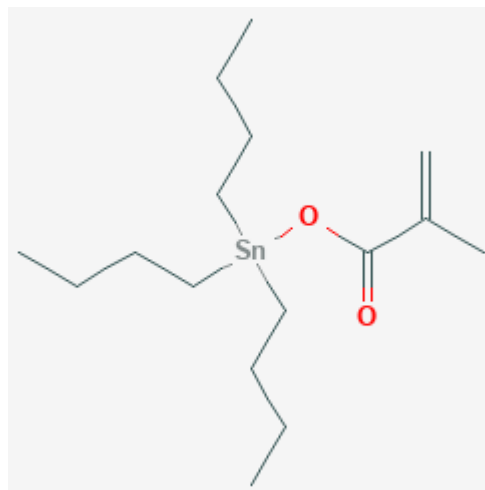


Ilustración 15: estructura química del metacrilato de tributilestaño ([Tributyltin methacrylate](#) / [C16H32O2Sn - PubChem \(nih.gov\)](#)).

No obstante, las pinturas continuaban basándose en principios biocidas, aunque con menores consecuencias, generalmente. Un nuevo tipo de recubrimientos, basados en dificultar la adhesión permanente al casco surgió: las **tecnologías *foul release coating***. Este tipo de recubrimientos no requieren el uso de biocidas en la composición, por lo que se consigue reducir en su totalidad la toxicidad. Los recubrimientos más empleados de este tipo se basan en fórmulas de polímeros fluorados y polímeros de silicona (o siloxanos), las cuales se han mencionado en el apartado 2.1.5.1 *Recubrimientos antifouling*: poli (dimetilsiloxano) (PDMS), gel-coats, copolímeros anfifílicos, polietilenglicol (PEG), poli (uretano) y epoxi fluorado con pigmentos de PTFE, poli (metacrilatos) perfluorados... (Hellio and Yebra, 2009; Kumar, 2014; Zhou, 2015; Fink, 2016; Mishra, 2018)

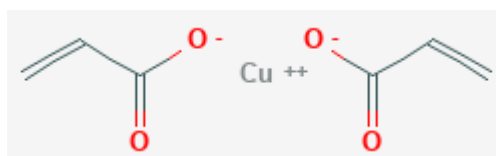


Ilustración 16: estructura del acrilato de cobre ([Copper acrylate](#) / [C6H6CuO4 - PubChem \(nih.gov\)](#)).

Zhou (2015) enumera una lista de tipos de recubrimientos basados en la tecnología antiadherente (*foul release coating*): polímeros de PEG, copolímeros anfifílicos, polímeros de ion híbrido (*zwitterionic polymers*) y polímeros basados en superficies de animales y plantas (bioinspirados).

Roland y Aitha (2018) estudiaron la aplicación de un polímero recubierto con siliconas, en concreto, el PEG recubierto con silicona. El polímero presenta propiedades hidrofílicas, mientras que la silicona presenta propiedades hidrófobas, consiguiendo, por ende, un recubrimiento anfifílico, el cual consigue confundir a los microorganismos y evita o retrasa su crecimiento sobre la superficie. Este principio, junto con otras propiedades, como la rugosidad de la superficie, son determinantes en el crecimiento de la película de biofouling.

Autores como Hellio y Yebra (2009) o Zhou (2015) mencionaron el uso de polímeros que incorporan agentes antimicrobianos. Sobre este último, se ha estudiado el uso de polímeros de polipropileno y polietileno impregnados con zeolitas cargadas con iones de plata, zinc y cobre, resultando en una alta eficacia antimicrobiana (Demirci *et al.*, 2014).

3 METODOLOGÍA

3.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El biofouling es la acumulación no deseada de microorganismos y macroorganismos vivos de origen animal y vegetal en una superficie artificial situada en el entorno marino (Kumar, 2014; Zhou, 2015; García and Trueba, 2018; García *et al.*, 2018, 2020; Mishra, 2018; Boullousa-Falces *et al.*, 2019, 2020; Sabiote, 2019). Estos organismos pueden ocasionar serios problemas en las estructuras artificiales y en el desarrollo de la actividad humana, como en los siguientes sectores:

- Transporte marítimo (en los buques, en general): aumento del desplazamiento y de la resistencia al avance, reducción de la velocidad de navegación, transporte de especies invasoras a otros hábitats, provocando el desplazamiento o la desaparición de las especies autóctonas; y fenómenos de corrosión que pueden poner en riesgo la vida de los tripulantes, el barco y el medioambiente. Como consecuencia de los primeros problemas, se genera un aumento en el consumo de combustible para compensar con un mayor empuje y lograr la velocidad de navegación deseada, lo que deriva en problemas de contaminación atmosférica (Zakaria, 2015; Telegdi, Trif and Románszki, 2016; Jia *et al.*, 2019; Li and Ning, 2019; García *et al.*, 2020; Grossowicz *et al.*, 2020). Para mitigar la adhesión del biofouling se sigue recurriendo al uso de biocidas, los cuales se desprenden de la pintura del casco para que hagan efecto y eviten la adhesión de los organismos. Sin embargo, estas sustancias tienen, en la mayoría de los casos, efectos nocivos sobre otras especies y sobre el medio acuático (Hellio and Yebra, 2009; Carteau *et al.*, 2014; Espírito Santo *et al.*, 2014; Wernfried and Al., 2014; Viera, Rastelli and Dalfovo, 2015; Zhou, 2015; Tamayo *et al.*, 2016; Telegdi, Trif and Románszki, 2016; Mishra, 2018; Roland and Aitha, 2018; Faÿ *et al.*, 2019; Soon *et al.*, 2019; Gabe, Guerreiro and Sandrini, 2021).
- Instalaciones offshore (energías renovables y plataformas para el desarrollo de otras actividades, como la extracción del petróleo): fenómenos de corrosión microbiológica (MIC) y aumento del peso de la estructura. Para prevenir o amortiguar el impacto del biofouling, se llevan a cabo labores de mantenimiento, además de la aplicación de recubrimientos y otros medios para protegerlas. De esta

manera, aunque encareciéndose los costes de operación, se consigue prolongar su vida útil hasta la estimada inicialmente. También presentan otro problema, y es que pueden suponer un punto de generación de un arrecife artificial formado por especies invasoras, traídas a bordo de buques (Blackwood *et al.*, 2017; Loxton *et al.*, 2017; Venkatesan *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2017; García *et al.*, 2018; Jia *et al.*, 2019; Li and Ning, 2019; Vinagre *et al.*, 2020).

- Acuicultura: aumento del peso de los criaderos, reducción en la producción y pérdida de la calidad en la producción. Esto obliga a los acuicultores a llevar a cabo con bastante frecuencia limpiezas y mantenimientos en los criaderos, lo que implica unos costes adicionales, para garantizar una producción óptima sin que merme su calidad y tamaño, y evitar la pérdida económica que conllevan tener que reemplazar los equipos y el descenso de la producción (Madin, Chong and Hartstein, 2010; Fitridge *et al.*, 2012; Woods, Floerl and Hayden, 2012; Fink, 2016; Bloecher *et al.*, 2018; Martell *et al.*, 2018; Bannister *et al.*, 2019; Brosnahan *et al.*, 2019; Bui, Ho and Khieu, 2020).
- Sistemas de intercambio de energía térmica y circuitos de agua empleados en sistemas energéticos e industriales (refrigeración, generación de electricidad, procesos industriales): pérdida de presión en los circuitos y fenómenos de corrosión. En el caso de producirse un intercambio térmico, este se merma considerablemente. Como consecuencia de estos problemas, se realizan mantenimientos correctivos que obligan a la parada parcial de parte de la planta, ocasionando pérdidas económicas (López-Galindo, Casanueva and Nebot, 2010; Garaventa *et al.*, 2012; Frota *et al.*, 2014; Rao, 2015; Al-Bloushi *et al.*, 2018; García and Trueba, 2018; Boullosa-Falces *et al.*, 2019, 2020; Jia *et al.*, 2019; Li and Ning, 2019).

Con la idea de combatir el biofouling, se desarrollaron las pinturas antifouling, que, aunque garanticen una buena protección, pueden resultar nocivas para el medio acuático. Para garantizar a la vez la protección del medio acuático y que las estructuras artificiales queden libres (o menos afectadas) del biofouling, varios materiales de matriz polimérica han sido ensayados. Estos poseen aditivos biocidas en bajas concentraciones comparados con los recubrimientos tóxicos actualmente utilizados.

3.2 HERRAMIENTAS DE RESOLUCIÓN

Al ensayo se han aplicado las siguientes normativas de la ASTM (*American Society for Testing and Materials*):

- Ensayo normalizado para pruebas de paneles antifouling en inmersiones poco profundas (Designación: D3623 – 78a (Reapproved 2012); *Standard Test Method for Testing Antifouling Panels in Shallow Submergence*) (ASTM, 2012). Empleado en probetas para probar sistemas de recubrimientos antifouling a un rango de profundidades de entre 30cm y 3m. Dichos materiales serán aptos para ser empleados en estructuras marinas. En la prueba se debe tener en cuenta: la zona geográfica, la época del año y la climatología de la zona. Es recomendable que tenga una superficie mínima de 466cm^2 (72pulgadas²) por cara. En el caso de los recubrimientos, se aplica el siguiente procedimiento de preparación e imprimación en la probeta: la superficie de aplicación del recubrimiento antifouling debe tener un perfil de entre 25 y $38\mu\text{m}$. Sobre ese perfil se utiliza un pretratamiento para conseguir un espesor de película seca (DFT, *Dry Film Thickness*) de $13\mu\text{m}$. Sobre la capa pretratada se imprima, en un plazo máximo de 24h tras su aplicación, un *primer* (4 capas, con un periodo de secado entre capa y capa de 2 a 24h), obteniendo un DFT total de $150\mu\text{m}$. Finalmente, se aplican 2 capas del recubrimiento antifouling, dejando entre capa y capa un período de secado de 2 a 24h; con un DFT total de $100\mu\text{m}$. La probeta debe ser sometida a 1 año de inmersión, con un periodo mensual de inspección y evaluación.
- Ensayo normalizado para probar la resistencia al biofouling de recubrimientos marinos parcialmente sumergidos (Designación: D5479 – 94 (Reapproved 2013); *Standard Practice for Testing Biofouling Resistance of Marine Coatings Partially Immersed*) (ASTM, 2007). Empleado en probetas para recubrimientos y materiales antifouling en la zona de transición (zona splash, zona de chapoteo o zona intermedia entre el medio acuático y la atmósfera marina). Con este ensayo se prueba la eficacia de estos frente a la adhesión del biofouling. En la prueba se debe tener en cuenta: la zona geográfica, la época del año y la climatología de la zona. Además, se recogen algunas condiciones que se deben cumplir en el soporte de las probetas: las caras expuestas al biofouling de las probetas deben situarse paralelas a las corrientes de marea del lugar, no deben rotar en más de 20° respecto del eje

vertical y debe garantizarse un aislamiento eléctrico entre estas. Es recomendable que el soporte se instale sobre una plataforma flotante y que las probetas expuestas a la atmósfera marina se puedan disponer maximizando su exposición solar. Las uniones de las probetas al soporte deben realizarse mediante aprietes no metálicos, hechos de un material no conductor de la electricidad. Las probetas expuestas a la zona de transición deben quedar aproximadamente a unos 10cm fuera del medio acuático. Finalmente, se realiza la toma de datos de acuerdo con el primer ensayo (D3623 – 78a).

- Ensayo normalizado para la medición de la tensión superficial de recubrimientos sólidos, sustratos y pigmentos usando mediciones de ángulo de contacto (Designación: D7490 – 13; *Standard test method for measurement of the surface tension of solid coatings, substrates and pigments using contact angle measurements*) (ASTM, 2013). Empleado para conocer las propiedades adherentes y/o de mojabilidad de una superficie. Consiste en determinar el ángulo de contacto formado entre una gota y la superficie a experimentar (véase [Ilustración 17](#)). En el ensayo se realizan mediciones con agua destilada y con diiodometano. Este ensayo tiene en cuenta todas las fuerzas de unión intermoleculares (dispersiones, fuerzas polares y enlaces de hidrógeno) entre la superficie y la gota de líquido.

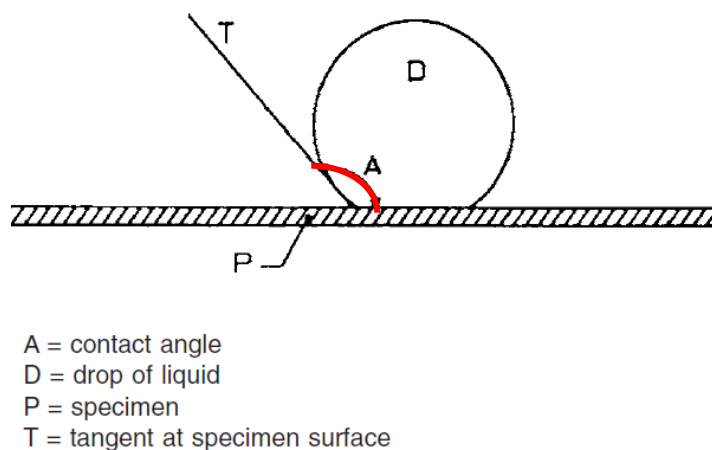


Ilustración 17: medición del ángulo de contacto en el ensayo D7490 – 13 (ASTM, “ASTM D7490: Measurement of the Surface Tension of Solid Coatings, Substrates and Pigments using Contact Angle Measurements,” Astm, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1520/D7490-13.2).

De acuerdo con las normas ASTM D3623 – 78a y ASTM D5479 – 94, se ha fabricado un soporte para albergar 24 probetas en total, con 12 probetas sumergidas a 60cm y las

otras 12 en la zona de transición. Se han empleado materiales dieléctricos en su elaboración. Se ha diseñado para evitar que las probetas roten más de 20° respecto de su eje vertical. El soporte se ha instalado en una zona de alta influencia de biofouling en la bahía de Santander (43,461854°N 3,792360°W). Las superficies de las probetas se han dispuesto de manera que una cara quede hacia el Norte (para mayor influencia del biofouling de origen animal) y otra hacia el Sur (para mayor influencia del biofouling de origen vegetal).

3.3 METODOLOGÍA

El ensayo fue realizado sobre varios materiales con matriz de Polietileno de Baja Densidad (LDPE) y Polietileno de Baja Densidad Lineal (LLDPE). La composición de cada probeta aparece en la [Tabla 2](#).

Las probetas fueron fabricadas con unas dimensiones de 120x120x1mm, con una superficie por cara de 14.400 mm².

La tensión superficial del agua de mar sobre las probetas con diferentes aditivos fue medida de acuerdo con la norma ASTM D7490 – 13. Los datos fueron analizados y comparados.

Las probetas estudiadas fueron comparadas con una muestra de control sin aditivos para comparar la eficacia antifouling de los aditivos en la matriz de polietileno. Las probetas se han montado sobre un soporte a una profundidad de 60cm sobre la línea de agua (totalmente sumergida) y en la zona de transición (zona de splash), para comprobar cómo evoluciona el crecimiento del biofouling respecto a las que están totalmente sumergidas. Este soporte se corresponde con el descrito en el anterior apartado, y siguiendo las normas ASTM referenciadas.

Durante la experimentación se ha realizado un seguimiento mensual de las probetas en entorno marino durante los 7 meses de duración del ensayo (aunque el experimento se ha desarrollado para realizar el seguimiento durante 1 año) para comprobar el estado y medir el incremento de masa de biofouling en cada probeta.

La temperatura, oxígeno disuelto y conductividad del agua de mar fueron analizados y discutidos mensualmente con respecto a la actividad de crecimiento biológico sobre las probetas.

Nº	Código	Aditivos (% en masa)	Observaciones
1	LLDPE + GO Alta oxidación 1%	1% GO	
2	LLDPE + GO Alta oxidación 3%	3% GO	
3	LLDPE + GO Alta oxidación 5%	5% de GO	
4	LDPE + CuZn 5%	5% CuZn	Iones de Cu y Zn incrustados en zeolita
5	LDPE + CuZn 10%	10% CuZn	
6	LDPE + Cu (china) 5% + 1% SiO ₂	5% Cu 1% SiO ₂	Cu 2-5µm romboidal SiO ₂ 2-5µm romboidal
7	LDPE + Cu (china) 10% + 0,5% SiO ₂	10% Cu 0,5% SiO ₂	
8	LDPE + Cu (laminar) 5% + 1% SiO ₂	5% Cu 1% SiO ₂	Cu laminar nanométrico SiO ₂ laminar nanométrico
9	LDPE + Cu (laminar) 10% + 0,5% SiO ₂	10% Cu 0,5% SiO ₂	
10	LDPE + Cu (Sky) 5% + 1% SiO ₂	5% Cu 1% SiO ₂	Cu ≈300nm esférico SiO ₂ ≈300nm esférico
11	LDPE + Cu (Sky) 10% + 0,5% SiO ₂	10% Cu 0,5% SiO ₂	
12	LDPE	Polietileno de Baja Densidad	Muestra de control

Tabla 2: Lista de probetas empleadas en la experimentación. Abreviaciones: LLDPE: Polietileno de Baja Densidad Lineal. GO: Óxido de Grafeno. LDPE: Polietileno de Baja Densidad. SiO₂: óxido de silicio o sílice.

4 RESULTADOS

4.1 ÁNGULOS DE CONTACTO

Se ha medido el ángulo de contacto de 3 probetas: la de la muestra de control (LDPE), la de LDPE con zeolitas (CuZn 5%) y la de LDPE con óxido de grafeno (5%). Se han tomado 3 mediciones y sus promedios se muestran en la [Tabla 3](#).

LDPE (muestra de control)	LDPE + CuZn 5% (iones de Cu y Zn incrustados en zeolita)	LLDPE + GO Alta oxidación 5%
87,57°	79,02°	91,35°

Tabla 3: promedio de los ángulos de contacto de diferentes materiales poliméricos sometidos al ensayo D7490 – 13.

En la [Ilustración 18](#) se muestra una fotografía y las líneas trazadas a través del programa usado para medir el ángulo de contacto de las gotas del líquido de la probeta de control. En la [Ilustración 19](#) se muestra también una fotografía de la probeta de LDPE con zeolitas. Igualmente sucede con la [Ilustración 20](#), en este caso, con la probeta de óxido de grafeno.

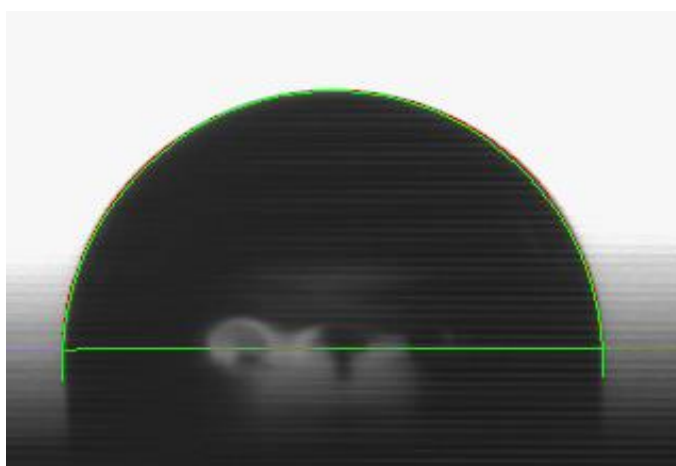


Ilustración 18: medición del ángulo de contacto de una gota del líquido empleado en el ensayo para la probeta de LDPE (muestra de control).

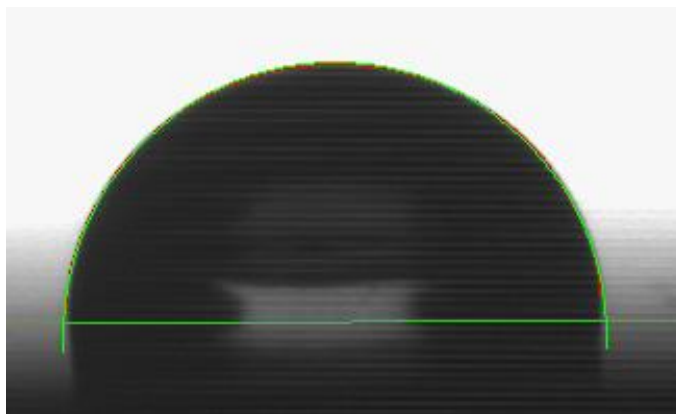


Ilustración 19: medición del ángulo de contacto de una gota del líquido empleado en el ensayo para la probeta de LDPE + CuZn 5% (iones de Cu y Zn incrustados en zeolita).

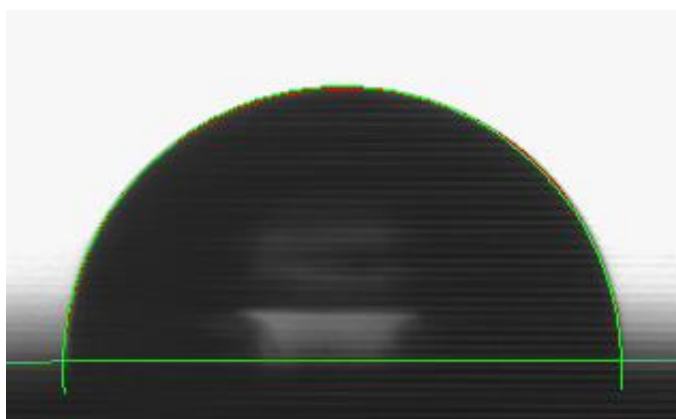


Ilustración 20: medición del ángulo de contacto de una gota del líquido empleado en el ensayo para la probeta de LLDPE + GO Alta oxidación 5%.

4.2 EVOLUCIÓN GRÁFICA DEL BIOFOULING

A continuación, se ha recogido el seguimiento realizado durante 7 meses del experimento en cada una de las probetas, además de la probeta de control y otros parámetros como la temperatura, el oxígeno disuelto y la conductividad del agua.

En todas las gráficas se ha expuesto el crecimiento de biofouling en incremento porcentual de masa respecto al inicio del experimento. En la [Tabla 4](#) se han recogido las masas iniciales de cada probeta.

Probeta	Masa (gramos)
LLDPE + GO 1% splash	12,10
LLDPE + GO 1% sumergido	12,23
LLDPE + GO 3% splash	12,71
LLDPE + GO 3% sumergido	12,41
LLDPE + GO 5% splash	12,37
LLDPE + GO 5% sumergido	12,25
LDPE + CuZn 5% splash	15,99
LDPE + CuZn 5% sumergido	15,34
LDPE + CuZn 10% splash	15,82
LDPE + CuZn 10% sumergido	15,98
Cu (china) 5% + 1% SiO₂ splash	16,02
Cu (china) 5% + 1% SiO₂ sumergido	15,95
Cu (china) 10% + 0,5% SiO₂ splash	16,40
Cu (china) 10% + 0,5% SiO₂ sumergido	16,20
Cu laminar 5% + 1% SiO₂ splash	15,12
Cu laminar 5% + 1% SiO₂ sumergido	15,18
Cu laminar 10% + 0,5% SiO₂ splash	14,34
Cu laminar 10% + 0,5% SiO₂ sumergido	14,56
Cu (Sky) 5% + 1% SiO₂ splash	16,11
Cu (Sky) 5% + 1% SiO₂ sumergido	15,66
Cu (Sky) 10% + 0,5% SiO₂ splash	16,78
Cu (Sky) 10% + 0,5% SiO₂ sumergido	16,27
LDPE (control) splash	15,70
LDPE (control) sumergido	15,98

Tabla 4: masas iniciales de cada probeta antes de introducirlas en el agua.

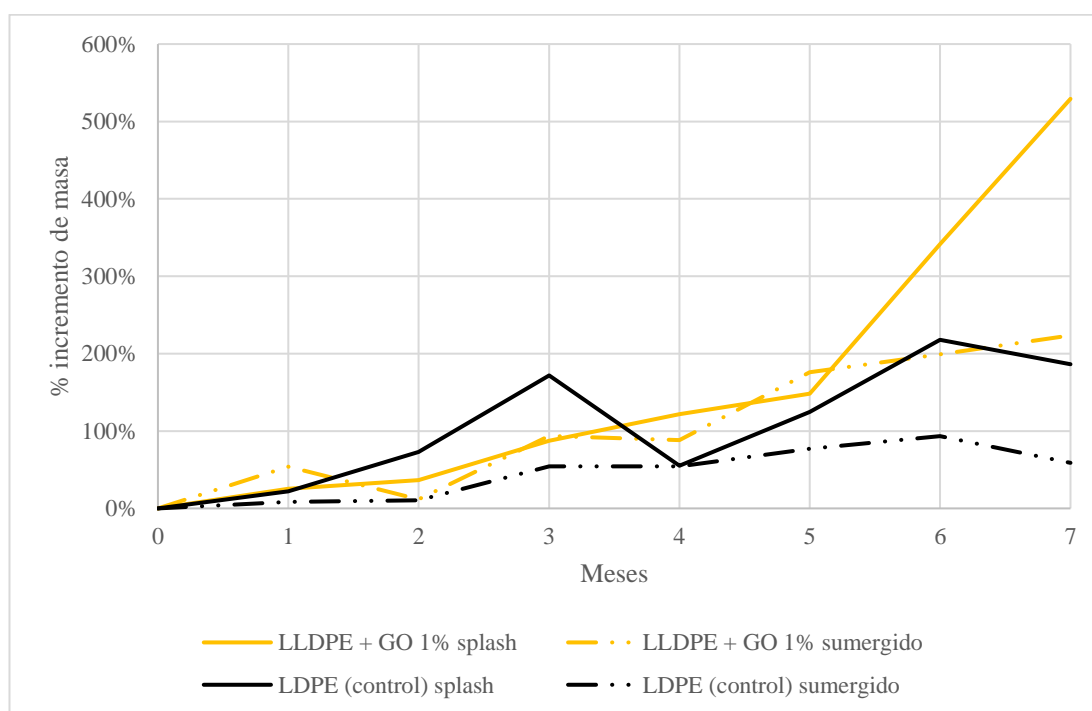
Las gráficas [1](#), [2](#), [3](#), [5](#), [6](#), [8](#), [9](#), [11](#), [12](#), [14](#) y [15](#) presentan varias curvas de evolución del biofouling en distintos materiales ensayados: las correspondientes a las probetas de control están en negro, mientras que las probetas a analizar aparecen coloreadas (amarillo, verde, rojo y azul). Las curvas con línea discontinua representan la evolución de masa de las probetas sumergidas a 60cm, mientras que las curvas con línea continua representan las probetas sometidas a la zona de transición.

En las gráficas [4](#), [7](#), [10](#), [13](#) y [16](#) se ha comparado el material a distintas concentraciones del aditivo empleado, tanto en la zona intermedia como sumergidas.

En cada subapartado se han comentado aquellos aspectos puntuales de cada gráfica, y en el capítulo [5 Discusión de los resultados](#) se han comparado unos materiales con otros desde varios puntos, así como con los resultados obtenidos de otros estudios.

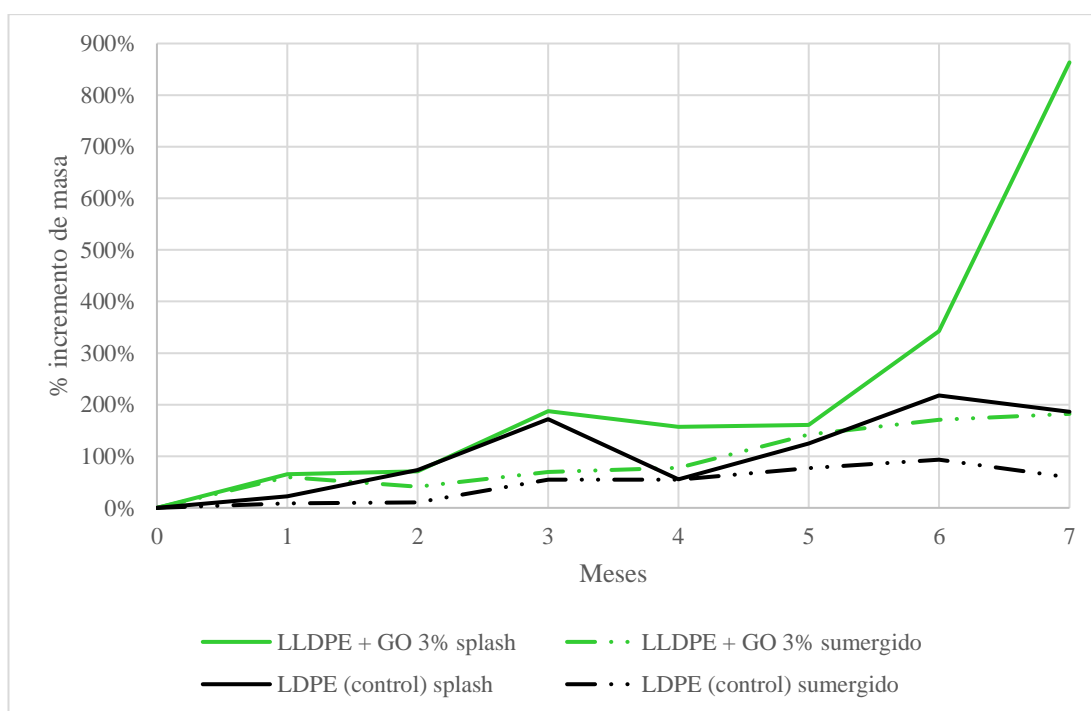
4.2.1 LLDPE + ÓXIDO DE GRAFENO

En la [Gráfica 1](#) se han observado las curvas de evolución del material de LLDPE con GO al 1% de concentración (curvas amarillas), junto con los materiales de control (curvas negras). A partir del 4º mes la probeta en splash (línea continua) con el aditivo superaba con una mayor concentración de biofouling (122%) a la muestra de control (54%), llegando al final de experimento con unos valores de 529% y 186%, respectivamente. La probeta sumergida a 60cm (línea discontinua) con aditivos superaba desde el principio la masa acumulada de biofouling, respecto a la de control, igualándose únicamente en el 2º mes (11%). El valor final de la probeta con aditivos alcanzó un 224%, 165 puntos más que la probeta de control (59%).



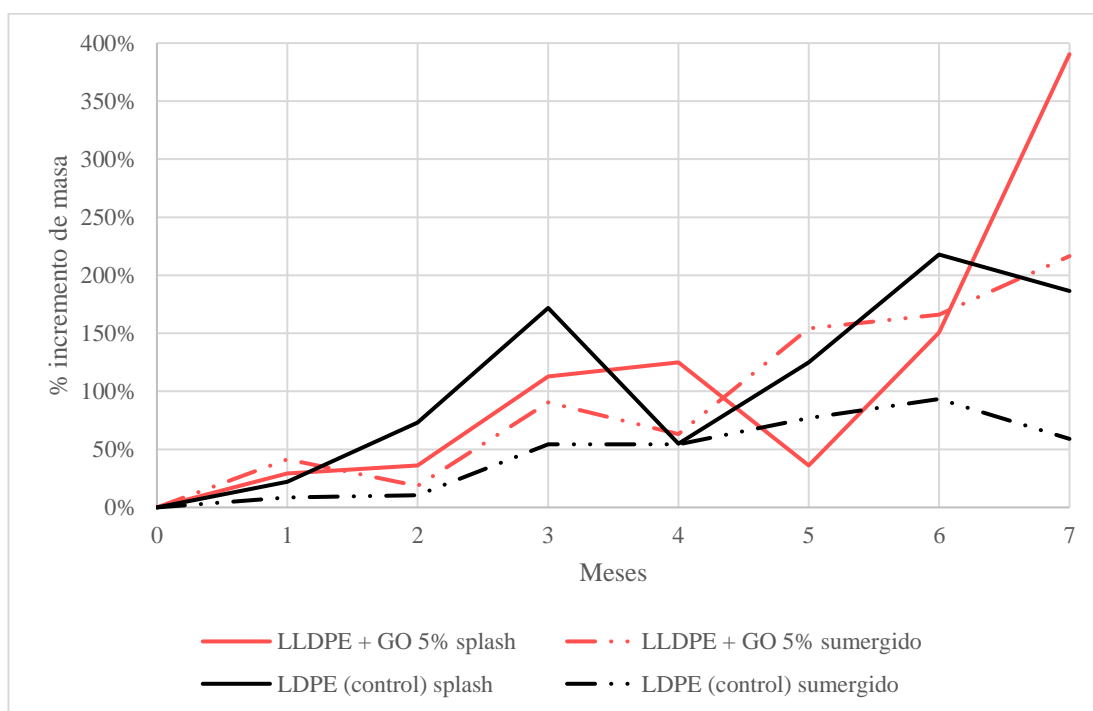
Gráfica 1: incremento de masa de biofouling en la probeta de LLDPE con óxido de grafeno al 1%.

En la [Gráfica 2](#) se han observado las curvas de evolución del material de LLDPE con GO al 3% de concentración (curvas verdes), junto con los materiales de control (curvas negras). Desde el principio, las probetas con aditivos acumulaban una mayor cantidad de biofouling, siendo esta diferencia más notoria entre las probetas en zona de transición (en línea continua) que las sumergidas a 60cm (en línea discontinua). Dicha diferencia se pronunció más a partir del 5º mes, y alcanzó la máxima diferencia en el 7º mes, con unos valores del 863% para la probeta en splash con aditivos y 186% para la de control en splash: 677 puntos de diferencia entre ambos. Esta diferencia fue menor entre las probetas sumergidas para el mismo mes: 186% la probeta con aditivos y 59% la de control, es decir, poco más de 3 veces el incremento de masa de biofouling de la de control.



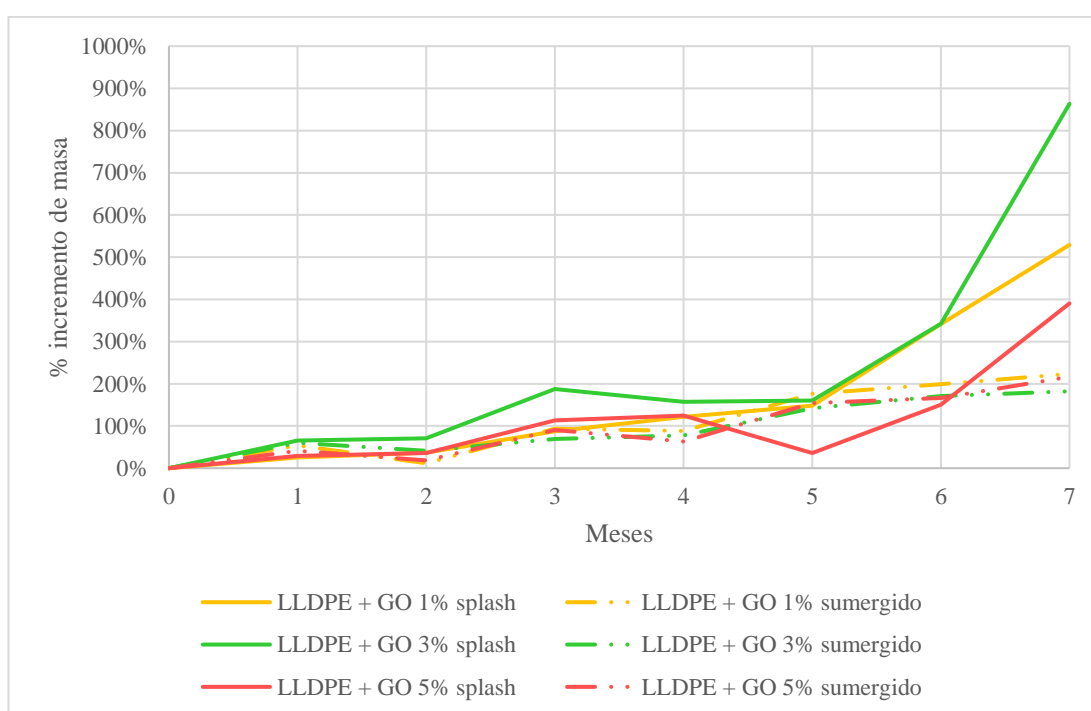
Gráfica 2: incremento de masa de biofouling en la probeta de LLDPE con óxido de grafeno al 3%.

En la [Gráfica 3](#) se muestran las curvas de evolución del material de LLDPE con GO al 5% de concentración (curvas rojas), junto con los materiales de control (curvas negras). La probeta con aditivos mostró un mejor comportamiento que la de control hasta el 6º mes para la zona de transición (línea continua): 151% y 218%, respectivamente. Sin embargo, en el último mes el valor de la probeta con aditivos se disparó hasta un 390%, 204 puntos más que la probeta de control. Para la probeta sumergida a 60cm (línea discontinua), al igual que las otras probetas de GO totalmente sumergidas, superó desde el principio a la de control, con un valor en el último mes de 216%, 157 puntos más que la probeta de control para el mismo mes.



Gráfica 3: incremento de masa de biofouling en la probeta de LLDPE con óxido de grafeno al 5%.

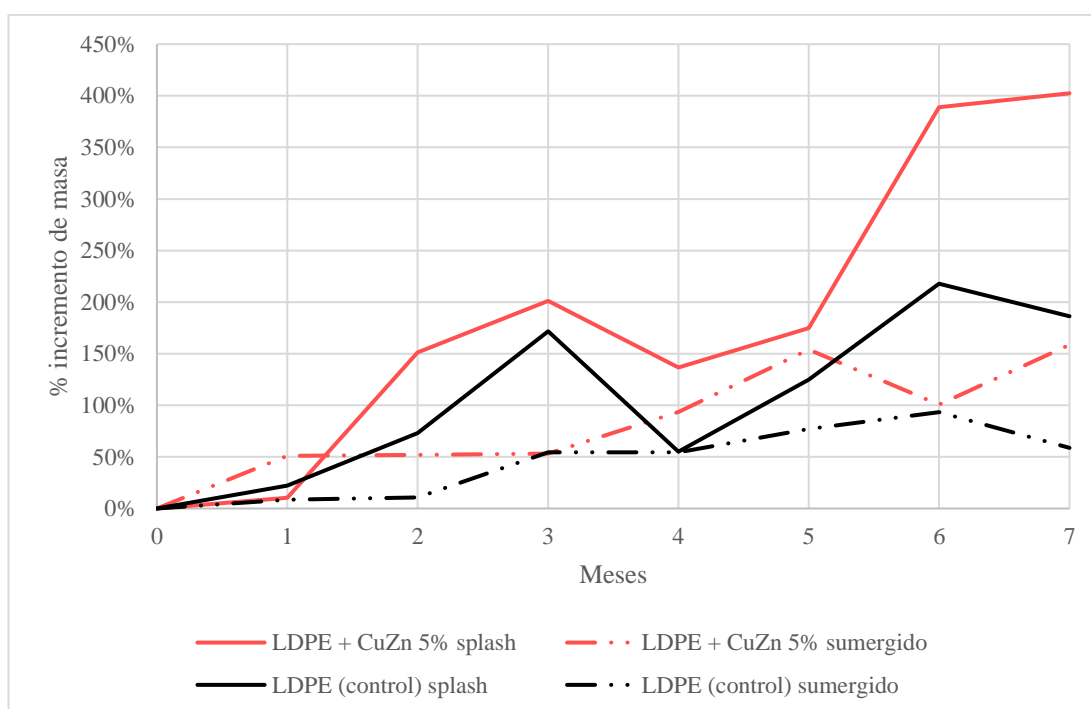
En la [Gráfica 4](#) se han comparado los materiales de LLDPE con GO en las distintas concentraciones probadas. Para las probetas en zona de transición (líneas continuas), durante los meses 5 y 6, las probetas con un 1% y un 3% de concentración de aditivos presentaban los mismos valores prácticamente (148% y 141%, 341% y 342%), mientras que la probeta con un 5% de GO presentaba valores notablemente inferiores (36% y 151%). En el mes 7, las masas se incrementaron notablemente, resultando en los siguientes valores, de menor a mayor concentraciones: 529%, 863% y 390%. Para las mismas concentraciones a 60cm de profundidad sobre la línea de agua (líneas discontinuas) los incrementos de masa de biofouling evolucionaron con la misma tendencia, aunque presentaron valores más cercanos entre sí: por ejemplo, para el mes 2 los incrementos de masa de biofouling mostraron los siguientes valores, de menor a mayor concentraciones: 12%, 41% y 18%. Alrededor de 20 a 40 puntos de diferencia de una concentración a otra se mantuvo durante los 7 meses, siendo en el último mes los siguientes incrementos: 224%, 182% y 216%.



Gráfica 4: comparativa de los incrementos de masa de biofouling en las distintas probetas de LLDPE con aditivos de óxido de grafeno.

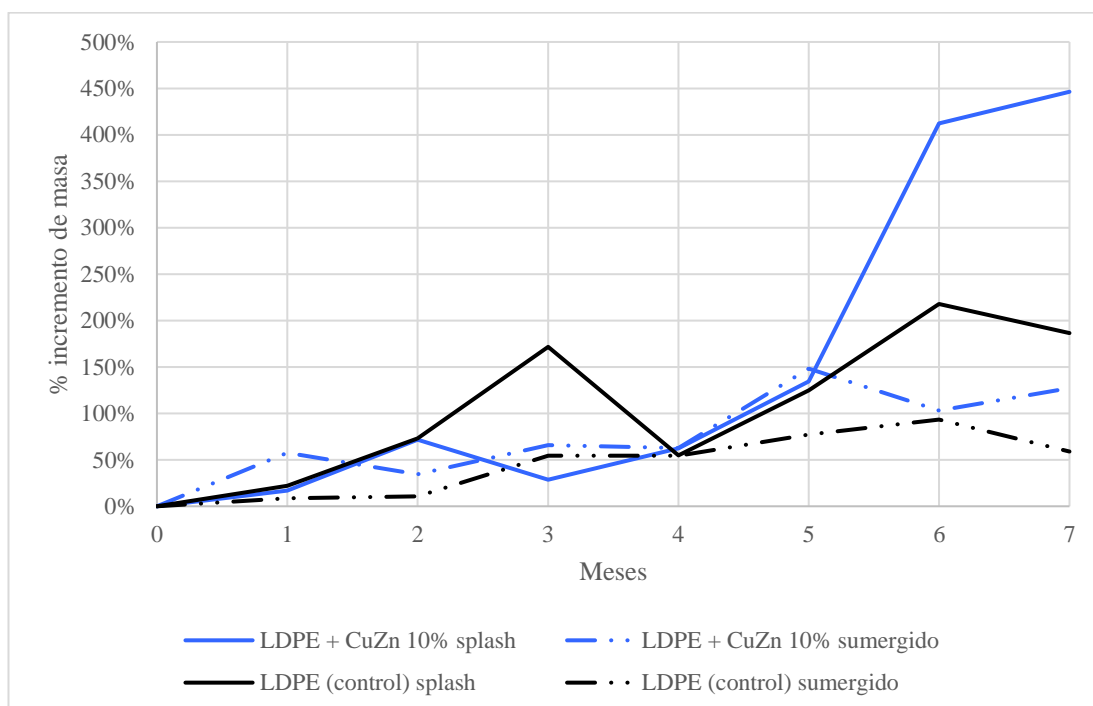
4.2.2 LDPE + IONES DE COBRE Y ZINC INCRUSTADOS EN ZEOLITA

En la [Gráfica 5](#) se han recogido las curvas de evolución del material de LDPE con CuZn incrustados en zeolita al 5% de concentración (curvas rojas), junto con los materiales de control (curvas negras). La probeta en zona de transición con aditivos (línea continua) evolucionó con valores ligeramente mayores que los de la probeta de control hasta el 5º mes, variando entre 30 y 80 puntos adicionales. Del 5º al 6º mes sufrió un aumento drástico de masa (pasó de 175% a 389%, es decir, un aumento de más del doble de su masa). A partir del mes 6, las diferencias de la probeta con aditivos a la de control aumentaron notablemente, del orden de 171 a 216 puntos de diferencia, con valores de 389% y 402% para los meses 6 y 7, respectivamente. En cambio, para las probetas sumergidas (línea discontinua) la diferencia con respecto a la de control fue mucho menor: del orden de 8 a 100 puntos adicionales para los meses 6 y 7, respectivamente. En el último mes la probeta con aditivos aumentó notablemente hasta alcanzar el valor de 159%.



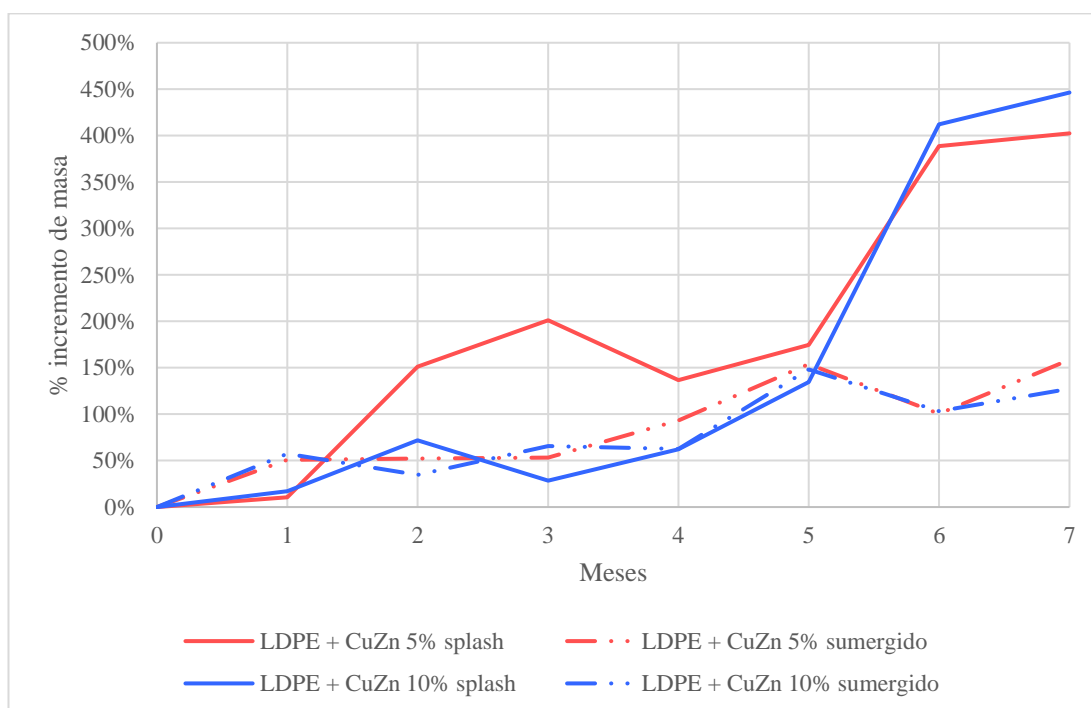
Gráfica 5: incremento de masa de biofouling en la probeta de LDPE con iones de CuZn al 5% incrustados en zeolita.

En la [Gráfica 6](#) se puede observar la evolución del material de LDPE con CuZn incrustados en zeolita al 10% de concentración (curvas azules), junto con los materiales de control (curvas negras). La probeta en zona de transición (línea continua) con aditivos llegó a alcanzar valores inferiores que la de control hasta el 4º mes, punto de cruce entre ambas funciones. Del 5º al 6º mes tuvo lugar el mayor incremento de todo el período de ensayo de este material, pasando de 135% a 412%, lo que supuso un aumento de 277 puntos en un mes. En el último mes aumentó en 34 puntos, alcanzando el valor de 446%. Con respecto a la de control, este valor difería en 260 puntos adicionales. Para condiciones de total inmersión (línea discontinua), la probeta con aditivos presentaba valores similares a los de la probeta de control, con un porcentaje de masa acumulada mayor, del orden de 8 a 71 puntos adicionales, según el mes. Por ejemplo, para el último mes la probeta con aditivos tomó un valor de 127%, que difiere en 68 puntos adicionales respecto a la de control.



Gráfica 6: incremento de masa de biofouling en la probeta de LDPE con iones de CuZn al 10% incrustados en zeolita.

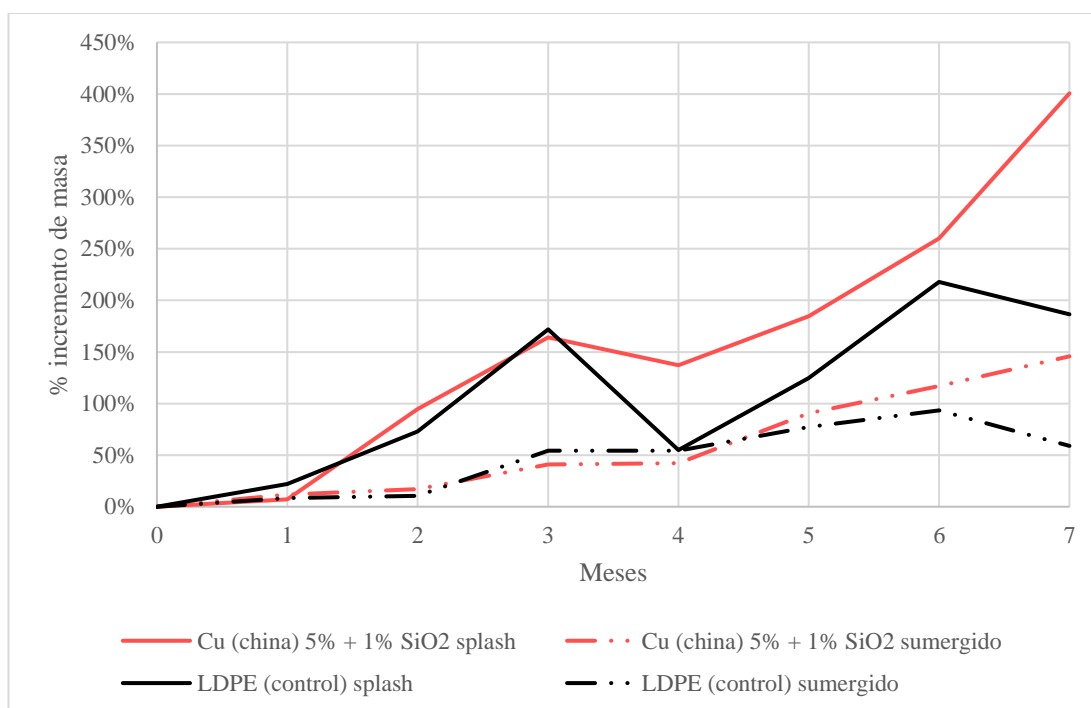
En la Gráfica 7 se ha comparado los materiales de LDPE con CuZn incrustados en zeolita en las distintas concentraciones probadas. Para la zona de transición (en líneas continuas), aparecieron 2 puntos de corte entre las curvas del 5% y 10% de concentraciones: sucedieron durante el 1º y 5º mes. En ese período, la probeta con un 5% de concentración se situó por encima de la probeta con un 10%, llegando a alcanzar en el mes 3 su máxima diferencia, de 172 puntos (201% para la probeta del 5% de concentración y 29% para la del 10% de concentración). En los dos últimos meses la probeta con un 10% de concentración superó en 23 y en 44 puntos, en relación con la del 5% de concentración para los meses 6 y 7, respectivamente. Para condiciones de total inmersión (en líneas discontinuas), ambas concentraciones se mostraban con una tendencia parecida, ya que se cortan 4 veces a lo largo de los 7 meses del ensayo, y su máxima diferencia es de 32 puntos entre ambos, coincidiendo esta con el último mes.



Gráfica 7: comparativa de los incrementos de masa de biofouling en las distintas probetas de LDPE con aditivos de CuZn incrustados en zeolita.

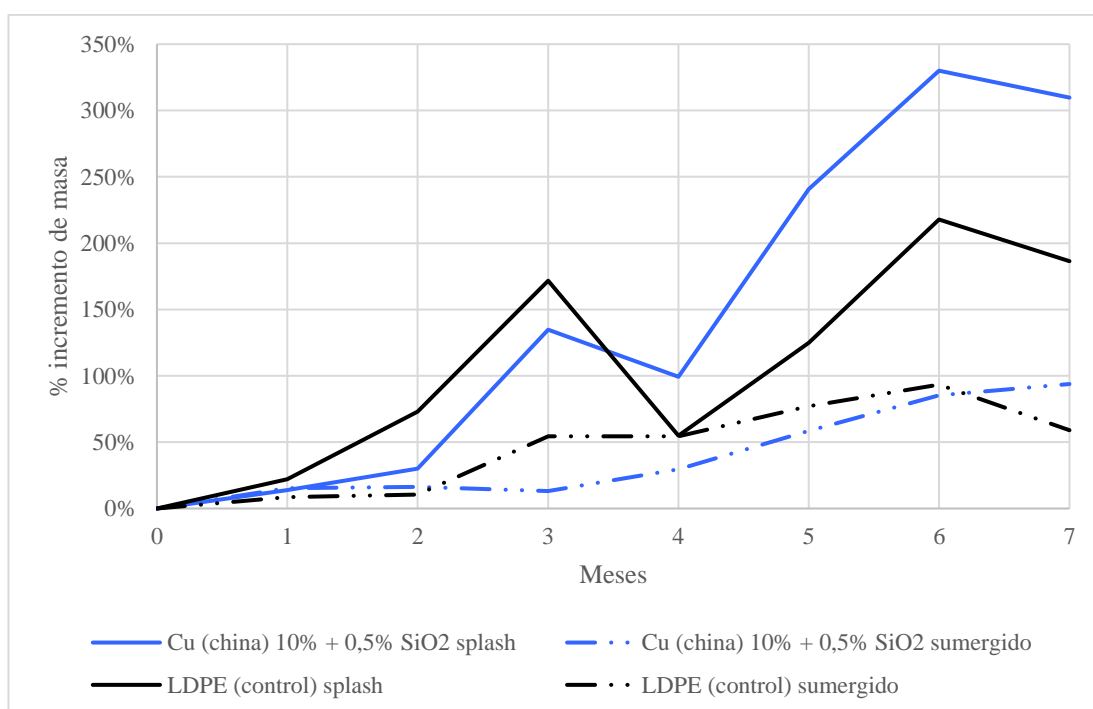
4.2.3 LDPE + COBRE CHINA + ÓXIDO DE SILICIO

En la [Gráfica 8](#) se han recogido las curvas de evolución del material de LDPE con Cu China al 5% y óxido de silicio al 1% (curvas rojas), junto con los materiales de control (curvas negras). La probeta en zona de transición (línea continua) con aditivos mostró una evolución hasta el mes 3 parecida a la de la probeta de control, alcanzando un máximo relativo con un valor de 164%, 8 puntos menos que la de control. Tras experimentar el decrecimiento durante el 4º mes hasta 137%, creció exponencialmente hasta alcanzar en el 7º mes el valor de 401%, 215 puntos adicionales respecto a la de control para el mismo instante de tiempo. Para condiciones de total inmersión (línea discontinua), la evolución fue idéntica a la de control, cortándose durante el 2º y el 4º mes ambas funciones. La diferencia de masa de biofouling de la probeta con aditivos a la de control comenzó a notarse a partir del mes 6, con una diferencia de 24 puntos adicionales en la probeta con aditivos (117%). En el último mes dicha diferencia alcanzó los 87 puntos sobre la de control (59%), con un valor de 146% para la probeta con aditivos.



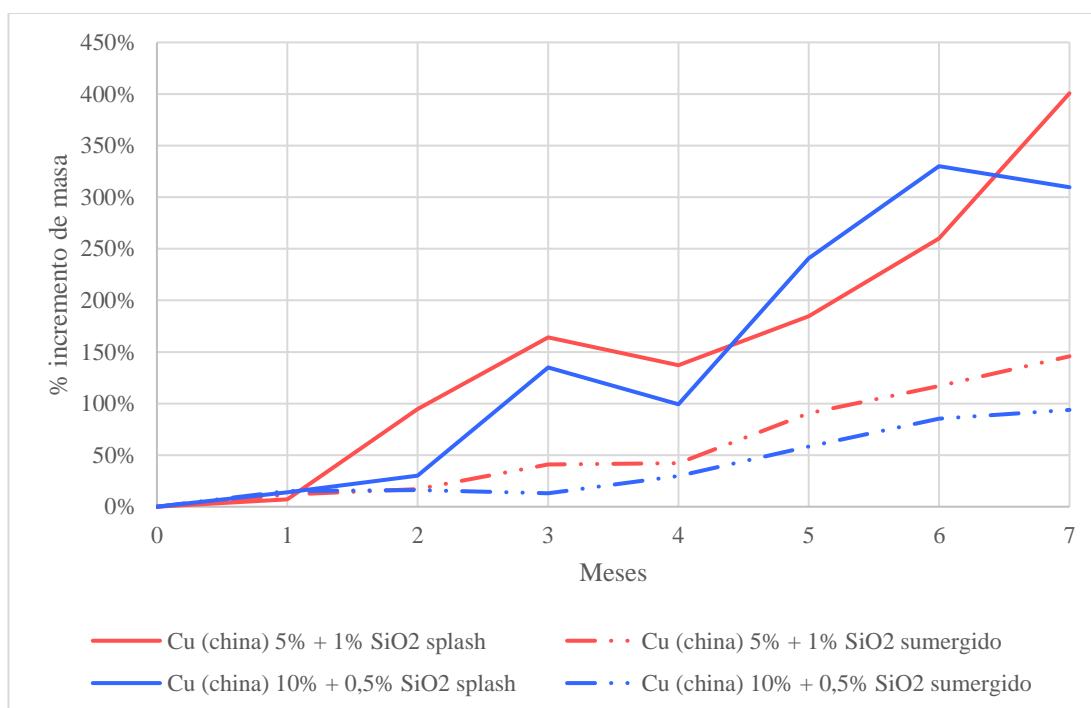
Gráfica 8: incremento de masa de biofouling en la probeta de LDPE con cobre romboidal (china) al 5% y sílice al 1%.

En la [Gráfica 9](#) se muestran las curvas de evolución del material de LDPE con Cu China al 10% y óxido de silicio al 0,5% (curvas azules), junto con los materiales de control (curvas negras). La probeta en zona de transición (línea continua) con aditivos se situó por debajo de la de control durante los 3 primeros meses, con una diferencia máxima de 42 puntos, que correspondían al 2º mes. En cambio, a partir del 4º mes la probeta con aditivos superó a la de control con un valor de 99% para el 4º mes, 241% para el 5º mes, 330% para el 6º mes y 310% para el último mes, lo que correspondió a 44 puntos adicionales en el 4º mes, 116 en el 5º mes, 112 puntos en el 6º mes y 124 puntos en el último mes. En la zona de inmersión (línea discontinua) la probeta con aditivos se situó por debajo de la de control desde el 2º mes hasta el 6º mes. La máxima diferencia en este intervalo correspondía al mes 3, con un valor del 13% para la probeta con aditivos, 41 puntos menos que la de control. A partir de ese instante, dicha diferencia se fue reduciendo hasta superar, en el mes 6 a la de control, con un valor final del 94%, 35 puntos adicionales sobre la de control.



Gráfica 9: incremento de masa de biofouling en la probeta de LDPE con cobre romboidal (china) al 10% y sílice al 0,5%.

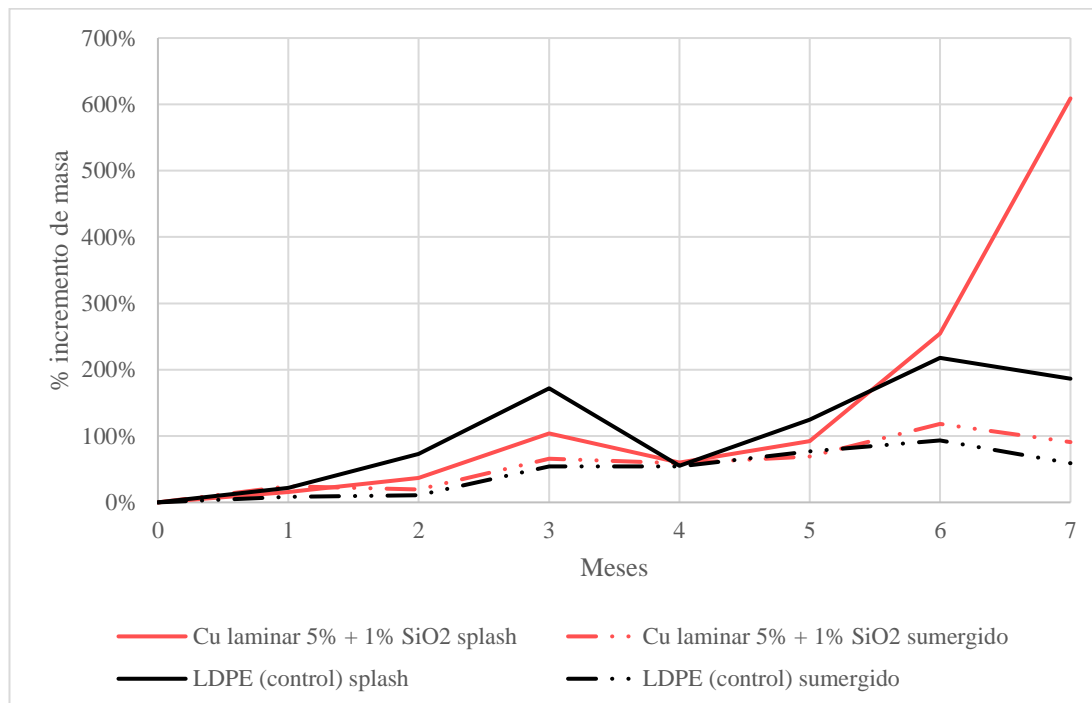
En la [Gráfica 10](#) se han recogido las curvas de evolución del material de LDPE con aditivos de Cu China. En esta gráfica se ha comparado el mismo material con dos concentraciones diferentes. En la zona de transición (en líneas continuas) aparecieron 3 puntos de corte entre las dos funciones: durante el 1º mes, durante el 4º mes y en el 6º mes. En el intervalo del mes 1 al mes 4 el material con un 5% de concentración de aditivos presentaba mayor acumulación de biofouling. En cambio, del 4º al 6º mes se invirtió esta tendencia. La diferencia de incremento porcentual de masa de biofouling al final del ensayo alcanzó los 91 puntos, siendo el material con una concentración del 5% (401%) el que se situó por encima del material con un 10% (310%) de concentración. Para unas condiciones de total inmersión (en líneas discontinuas), ambas concentraciones evolucionaron con la misma pendiente, aunque el material con una concentración del 5% se posicionó desde el principio del ensayo por encima del de un 10% de concentración. Dicha diferencia fue nula en el 2º mes, y la máxima sucedió en el 7º mes con 52 puntos adicionales para el material con un 5% de concentración (que adquirió el valor del 146%) sobre el de 10% (94%).



Gráfica 10: comparativa de los incrementos de masa de biofouling en las distintas probetas de LDPE con aditivos de Cu romboidal (china).

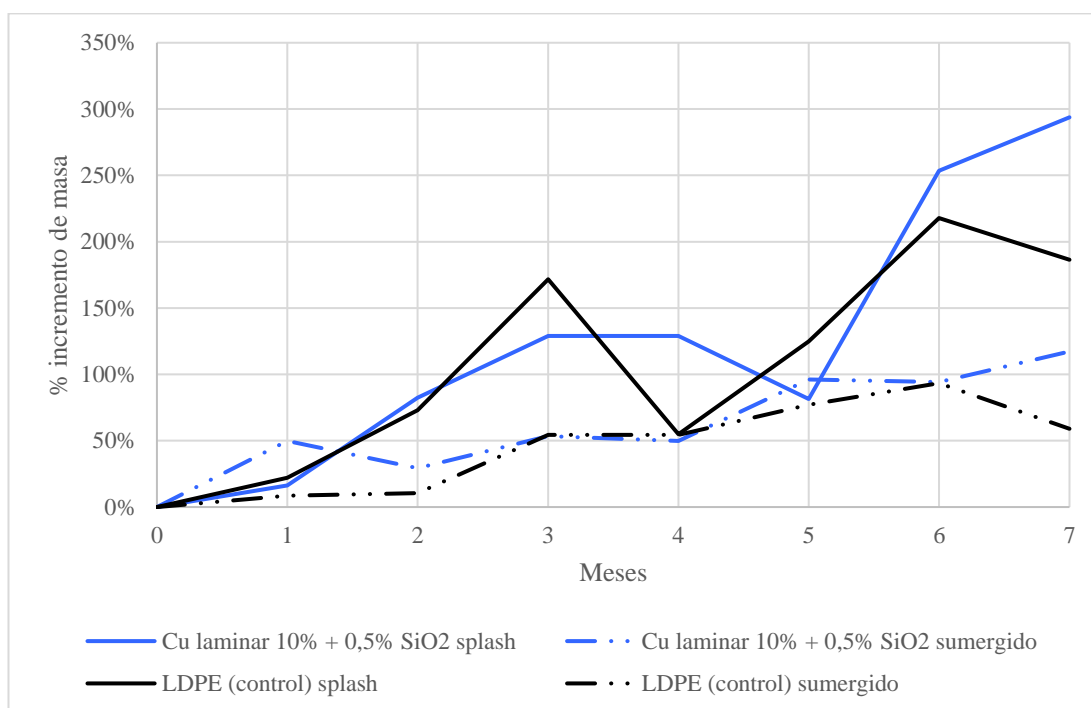
4.2.4 LDPE + COBRE LAMINAR + ÓXIDO DE SILICIO

En la [Gráfica 11](#) se han observado las curvas de evolución del material de LDPE con cobre laminar al 5% y óxido de silicio al 1% (curvas rojas), junto con los materiales de control (curvas negras). En la zona de transición (línea continua) el material con aditivo mostró una evolución semejante al de control, incluso con menor incremento de masa, durante los 6 primeros meses. En el 4º mes se cortaron dos veces, ya que el valor del material con aditivos es del 60%, 6 puntos más que el material de control (para el material de control este fue un mínimo relativo en su curva de evolución). A partir de este mes, el material con aditivo desarrolló un crecimiento exponencial, volviendo a cortarse con el de control durante el 5º mes, y llegando al final del ensayo al valor de 609%, 423 puntos por encima del material de control (186%) para el mismo instante de tiempo. Para el material con aditivos en la zona sumergida (línea discontinua), los valores más altos se localizaron en los 3 últimos meses, con 69%, 118% y 91% para el 5º, 6º y 7º mes, respectivamente. Estos valores fueron hallados muy próximos a los medidos en la probeta de control, y diferían en 8 puntos por debajo para el 5º mes, y en 25 y 32 puntos por encima para el 6º y 7º mes, respectivamente.



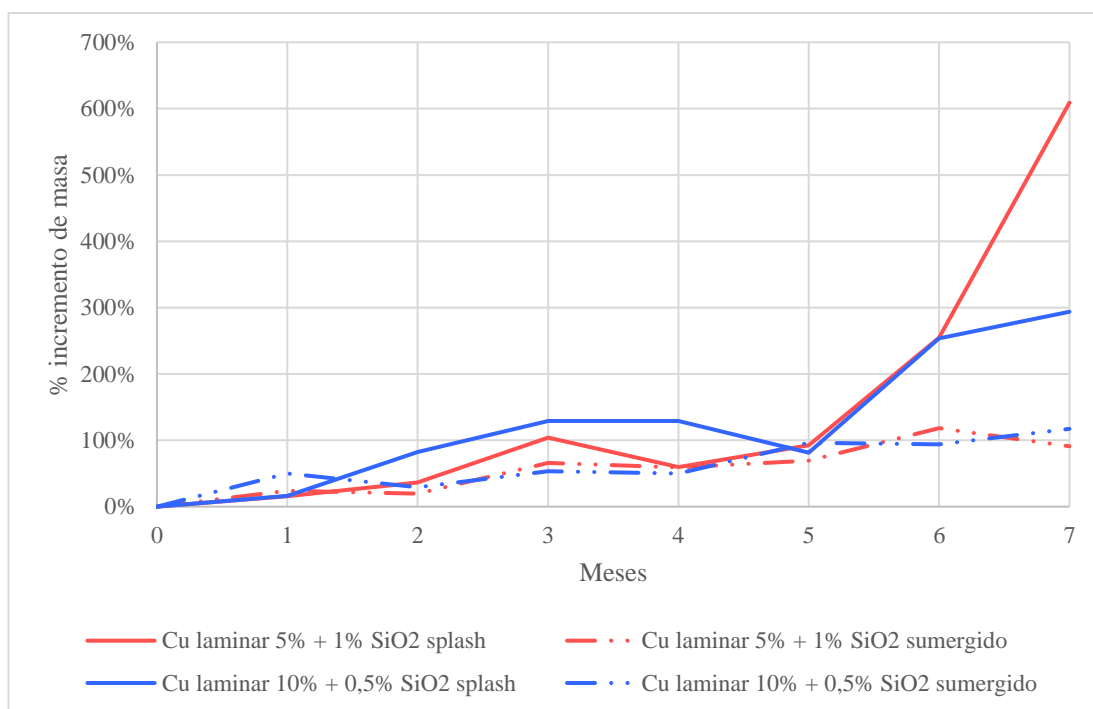
Gráfica 11: incremento de masa de biofouling en la probeta de LDPE con cobre nanométrico laminar al 5% y sílice al 1%.

En la [Gráfica 12](#) se recogieron las curvas de evolución del material de LDPE con cobre laminar al 10% y óxido de silicio al 0,5% (curvas azules), junto con los materiales de control (curvas negras). El material con aditivos en la zona de transición (línea continua) cortó hasta en 5 ocasiones a lo largo de los 7 meses a la curva equivalente de control (la correspondiente para la zona de transición), y en el 7º mes alcanzó su máximo valor (294%), el menor de todos los valores para ese mes en comparación con el resto de los materiales ensayados. A pesar de ello, distaba a 108 puntos del material de control. Para la zona sumergida (línea discontinua), correspondió con un máximo relativo al principio del experimento (50% en el mes 1), y a partir de ese instante evolucionó, coincidiendo su curva con la de control, hasta el 6º mes. Para el mes 7, el valor se disgregó de la línea de evolución de control, con un valor de 117%, 58 puntos adicionales sobre la de control.



Gráfica 12: incremento de masa de biofouling en la probeta de LDPE con cobre nanométrico laminar al 10% y sílice al 0,5%.

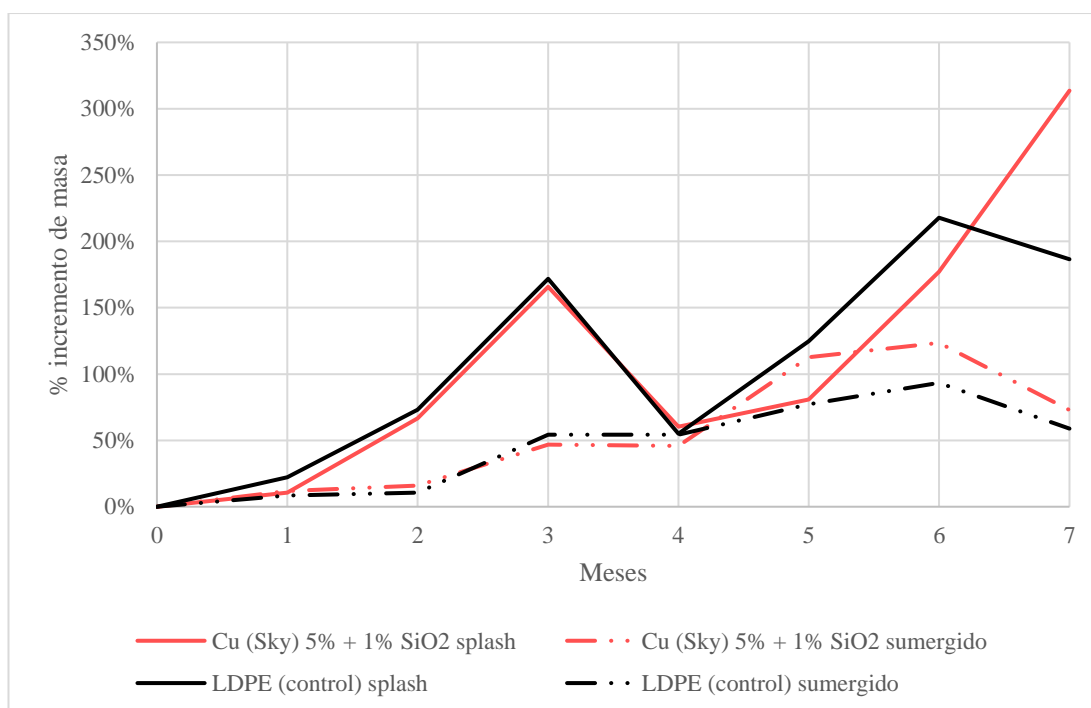
En la [Gráfica 13](#) se ha comparado el material de LDPE con cobre laminar para las concentraciones ensayadas. Para cualquiera de las zonas del ensayo (transición o totalmente sumergida), la evolución de ambas concentraciones fue similar a lo largo del experimento. Sólo en el último mes y para la zona de transición (curvas con línea continua), el material con menor concentración (609%) se disparó con 315 puntos por encima del material con mayor concentración (219%). La gráfica demostró que ese material era uno de los mejores para su uso en zonas sumergidas en la prevención del biofouling, ya que al final del ensayo aumentó hasta un 117% su masa (91% para el de menor concentración), valores que no llegaban a doblar el 59% de la probeta de control sumergida.



Gráfica 13: comparativa de los incrementos de masa de biofouling en las distintas probetas de LDPE con aditivos de Cu nanométrico laminar.

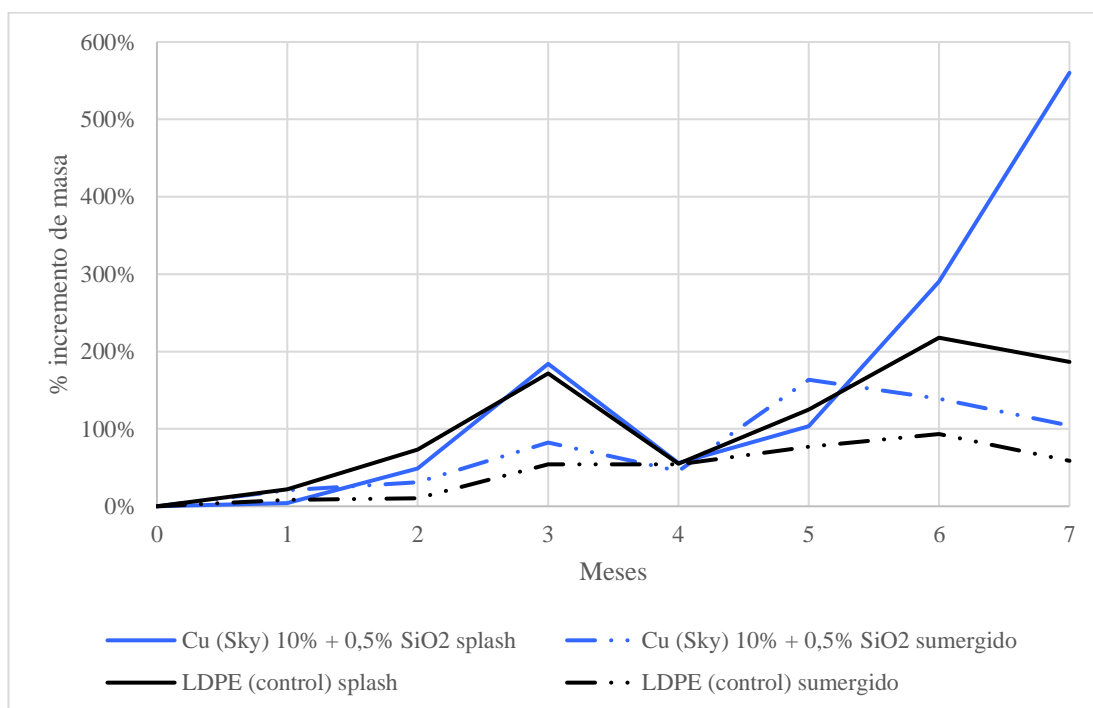
4.2.5 LDPE + COBRE SKY + ÓXIDO DE SILICIO

En la [Gráfica 14](#) se ha expuesto el material de LDPE con aditivos de cobre Sky al 5% y óxido de sílice al 1% (curvas de evolución rojas), junto con las de control (curvas negras). El material con aditivos en la zona de transición (curva con línea continua) evolucionó igual que su homólogo de control hasta el 4º mes: durante los dos meses siguientes se situó por debajo del de control en 44 y 41 puntos, para los meses 5 y 6, respectivamente. En el último mes se incrementó la masa, al igual que sucedió con el resto de los materiales ensayados, aunque alcanzó un valor del 314%, situándolo entre los mejores materiales en la zona de transición para reducir el crecimiento del biofouling. Este punto en la gráfica distaba de 128 unidades por encima de la de control para el mismo periodo. Para el caso de total inmersión (curvas discontinuas), mostraba una evolución semejante a la de control, cortándose en dos puntos durante el 2º y el 4º mes. A partir de este último mes, se situó por encima de la curva de control, superándola en 36, 30 y 14 puntos para los meses 5, 6 y 7, respectivamente. Al final del ensayo el valor alcanzado fue del 73%.



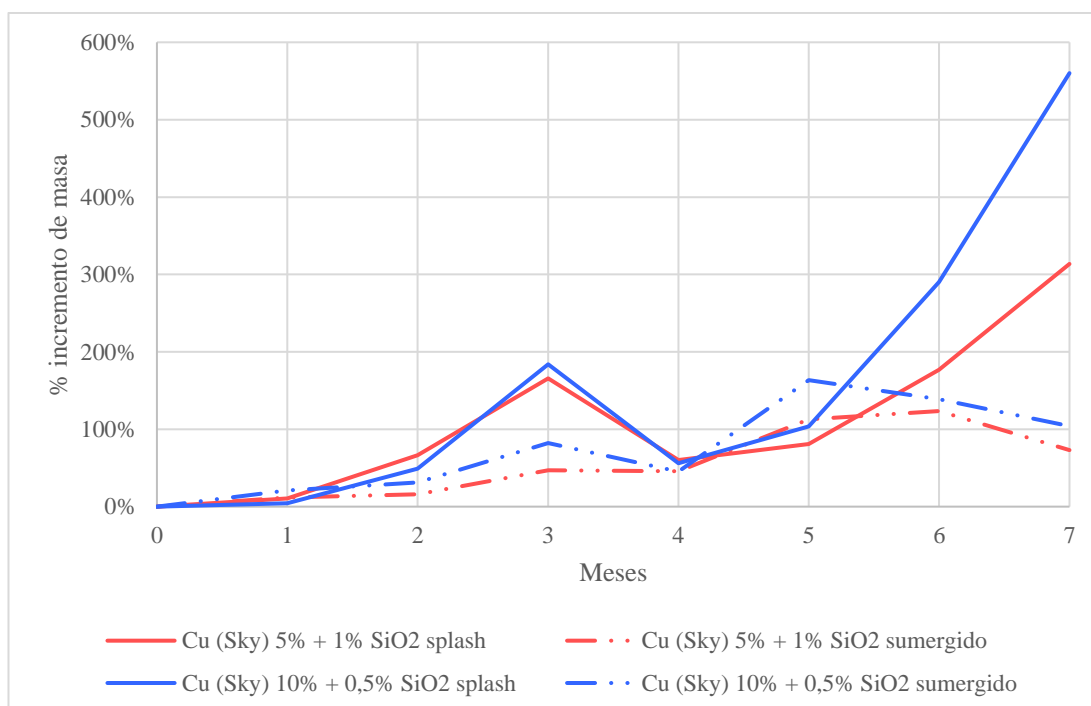
Gráfica 14: incremento de masa de biofouling en la probeta de LDPE con cobre esférico (Sky) al 5% y sílice al 1%.

En la [Gráfica 15](#) se han trazado las curvas de evolución del material de LDPE con aditivos de cobre Sky al 10% y óxido de sílice al 0,5% (curvas de evolución azules), junto con las de control (curvas negras). El material en la zona de transición (línea continua) evolucionó igual que el material de control hasta el 5º mes, llegando a este con 21 puntos menos. En el 6º y 7º mes experimentó un crecimiento de biofouling notable, llegando a sobrepasar al de control en 72 y 374 puntos, respectivamente. Al final del ensayo alcanzó el valor de 560%. Para el material situado 60cm debajo de la línea de agua (curva discontinua), la curva de evolución se situó por encima desde el comienzo del experimento. Sólo en el mes 4, con un valor del 45%, descendió por debajo del de control, a 9 puntos de distancia. En los últimos 3 meses superó a la de control por 86, 46 y 45 unidades. Al final del ensayo se ha observado una medición del 104% de incremento porcentual en la masa de biofouling respecto al inicio del experimento.



Gráfica 15: incremento de masa de biofouling en la probeta de LDPE con cobre esférico (Sky) al 10% y sílice al 0,5%.

En la [Gráfica 16](#) se ha comparado el material de LDPE con cobre Sky en las concentraciones ensayadas. Tanto en la zona de transición (curvas con línea continua) como sumergida a 60cm sobre la línea de agua (curvas con línea discontinua) desarrollaron funciones idénticas a lo largo de todo el ensayo. Solamente en los últimos dos meses, para la zona de transición, se incrementó sustancialmente la masa en la probeta con mayor concentración: 113 y 246 puntos de diferencia en el 6º y 7º mes, respectivamente, entre la probeta de mayor concentración y la de menor concentración. Para la zona de total inmersión, dicha diferencia se redujo a 16 y 31 puntos para el 6º y 7º mes, respectivamente, manteniéndose la función de la probeta de mayor concentración por encima de la de menor concentración.

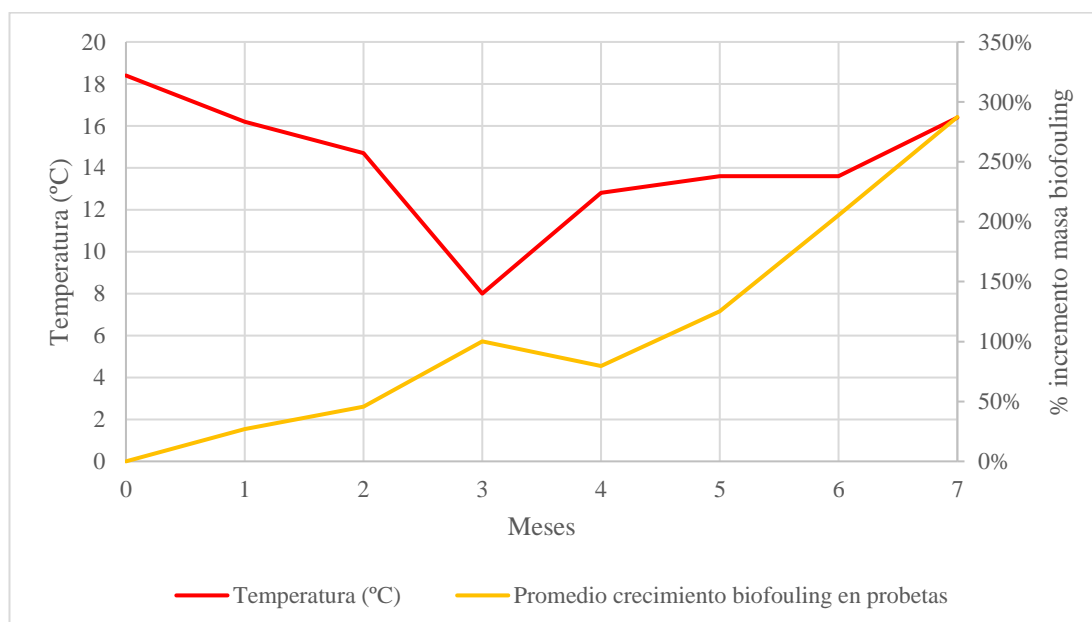


Gráfica 16: comparativa de los incrementos de masa de biofouling en las distintas probetas de LDPE con aditivos de Cu esférico (Sky).

4.2.6 EVOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA, OXÍGENO DISUELTO Y CONDUCTIVIDAD

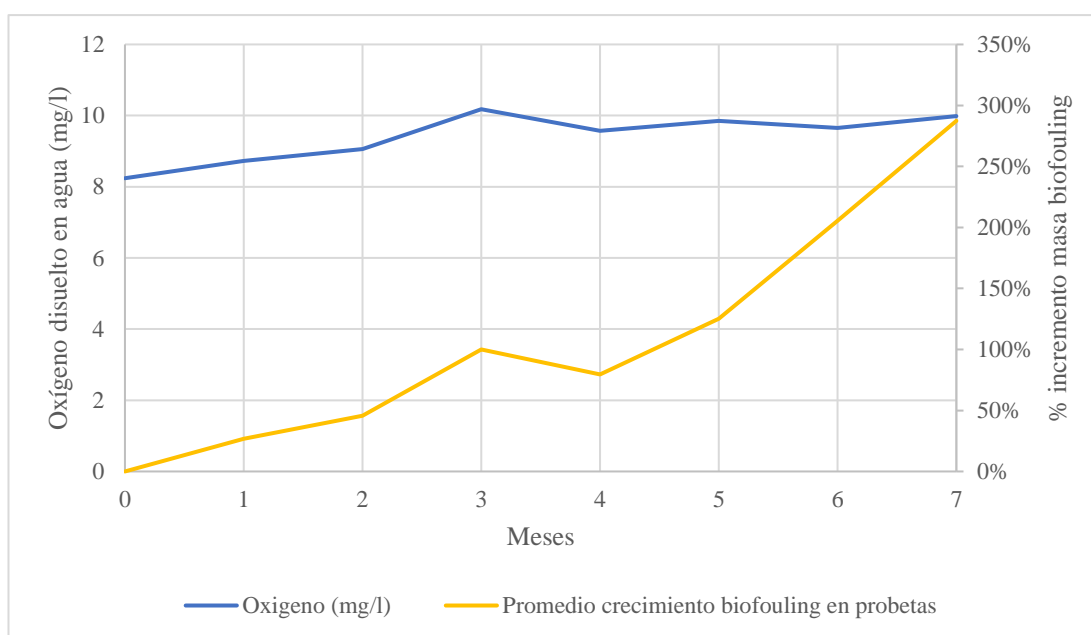
En las gráficas [17](#), [18](#) y [19](#) se ha representado la evolución de la temperatura, oxígeno disuelto y conductividad del agua. En cada una de las gráficas se ha comparado los valores descritos con la evolución del crecimiento de biofouling de media en todas las probetas.

La evolución de la temperatura de la [Gráfica 17](#) presentó un descenso progresivo de la temperatura del agua de la bahía desde los 18,4°C del inicio del experimento, hasta el 3º mes, alcanzando los 8°C. A partir de este mes la temperatura subió y se mantuvo alrededor de los 13°C durante el 4º, 5º y 6º mes. En el último mes la temperatura subió hasta los 16,4°C. El promedio de crecimiento de biofouling en las probetas aumentó con el paso de los meses. Hasta el 3º mes denotaba un crecimiento lineal. Del 3º al 4º mes reflejó el descenso de la temperatura sucedido durante el 3º mes con una bajada de la masa de biofouling de 20 puntos (pasa del 100% al 80%). Tras haberse recuperado la temperatura, se incrementó sustancialmente la masa registrada durante el intervalo del 4º al último mes, pasando del 80% al 287%, con una tendencia lineal.



Gráfica 17: comparativa en la evolución de la temperatura del agua y del crecimiento promedio de biofouling.

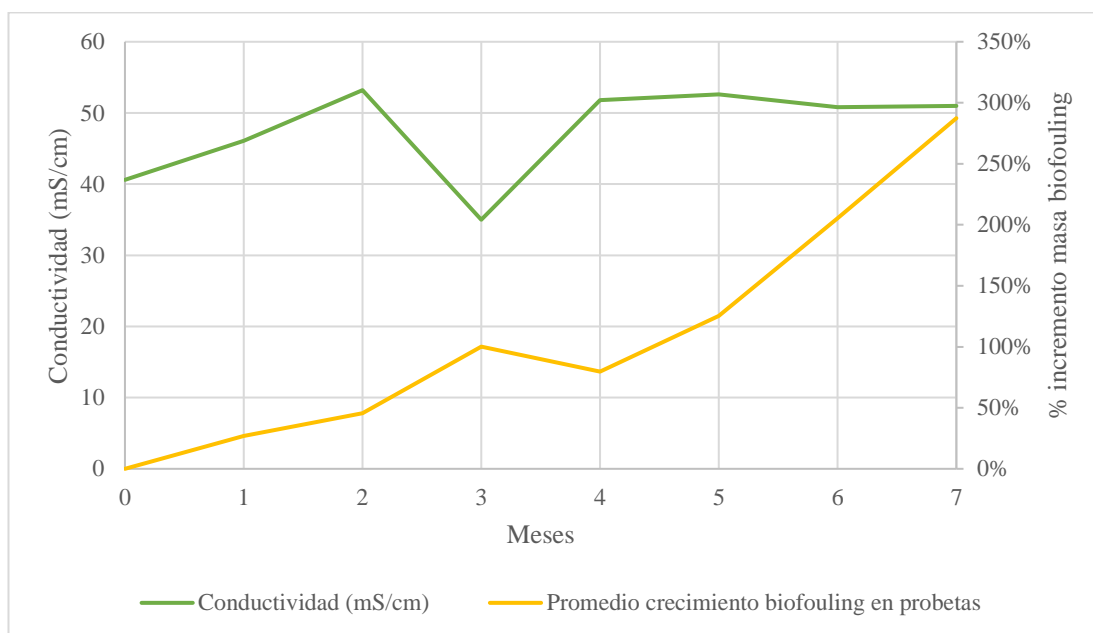
En la [Gráfica 18](#) se ha registrado el oxígeno disuelto en el agua de la bahía durante los 7 meses de experimentación. El oxígeno disuelto aumentó desde 8,24mg/l al inicio del ensayo hasta alcanzar el máximo absoluto en el 3º mes, de 10,18mg/l. A partir de esta fecha, el oxígeno disuelto mantuvo un valor constante entre 9,57mg/l y 9,99mg/l. La masa de biofouling denotó un descenso del 3º al 4º mes, posiblemente más influenciado por la variación de temperatura que por la del oxígeno disuelto.



Gráfica 18: comparativa en la evolución del oxígeno disuelto en el agua y del crecimiento promedio de biofouling.

En la [Gráfica 19](#) se ha recogido la conductividad del agua de la bahía durante los 7 meses del experimento. La conductividad aumentó desde los 40,6mS/cm hasta los 53,2mS/cm del 2º mes, que correspondía con el máximo absoluto registrado. En el 3º mes se registró el mínimo absoluto, de 35,0mS/cm. Tras este descenso, volvió a recuperarse y mantenerse a unos valores estables comprendidos entre 50,8mS/cm y 52,6mS/cm durante los últimos 4 meses. La masa de biofouling creció progresivamente hasta el 3º mes (100% de incremento de masa respecto al inicio del experimento), que coincidió con el mínimo absoluto de la conductividad. Durante ese mes descendió en 20 puntos hasta el 80%. A partir del 4º mes la masa de biofouling se

incrementó durante los siguientes meses de manera constante, hasta alcanzar en el último mes el 287%. La estabilización de la pendiente de crecimiento coincidió con la de la conductividad para el mismo intervalo.



Gráfica 19: comparativa en la evolución de la conductividad del agua y del crecimiento promedio de biofouling.

4.3 EVOLUCIÓN VISUAL DEL BIOFOULING EN LAS SUPERFICIES DE LOS MATERIALES

Se ha realizado un seguimiento visual de las probetas durante los 7 meses. En las ilustraciones [21-43](#) se han recogido varias imágenes tomadas de las probetas (incluidas las de control). Por una parte, se muestran las fotos de la misma cara, de la misma probeta para distinta profundidad (zona de transición y a 60cm de profundidad, en concreto). En otras imágenes se ha comparado, para un mismo instante de tiempo y profundidad, la evidencia del biofouling que ha colonizado cada probeta para distintas concentraciones del aditivo del mismo material. Aspectos relacionados con este apartado son discutidos en el siguiente capítulo: [5 Discusión de los resultados](#).

4.3.1 LLDPE + ÓXIDO DE GRAFENO



Ilustración 21: seguimiento visual de la probeta de LLDPE con 5% de óxido de grafeno en la zona de transición antes de introducirla en el agua, al cabo de 1, 3, 5 y 7 meses.



Ilustración 22: seguimiento visual de la probeta de LLDPE con 5% de óxido de grafeno sumergida antes de introducirla en el agua, al cabo de 1, 3, 5 y 7 meses.

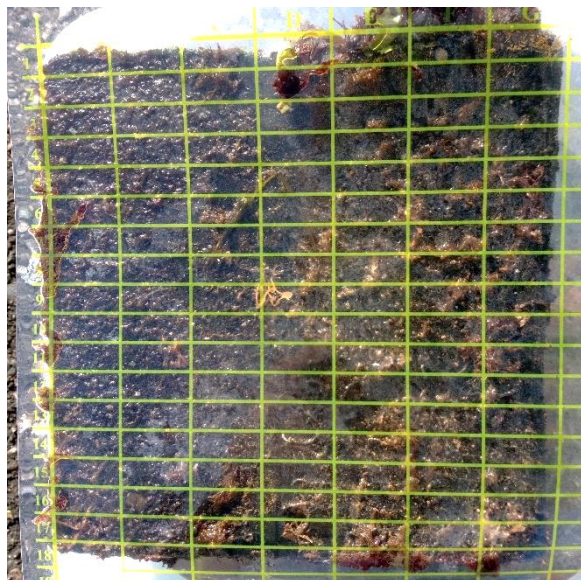


Ilustración 23: probeta de LLDPE con 1% de óxido de grafeno sometida a la zona de transición al cabo de 6 meses del ensayo.

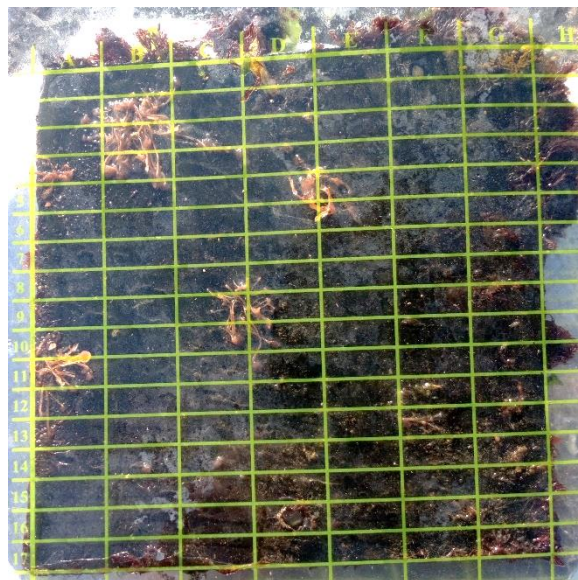


Ilustración 24: probeta de LLDPE con 3% de óxido de grafeno sometida a la zona de transición al cabo de 6 meses del ensayo.

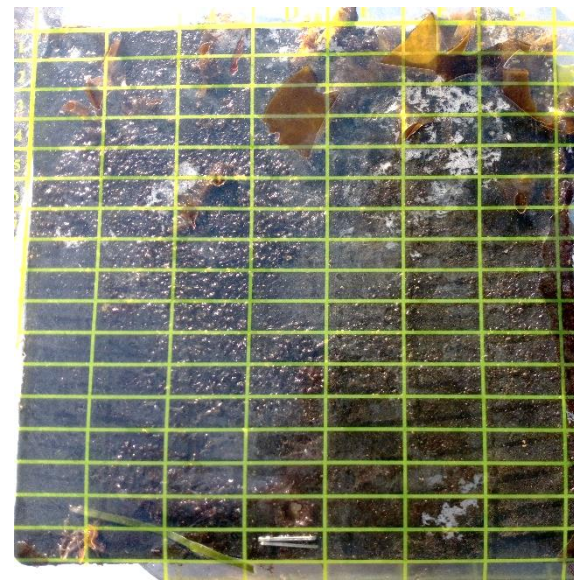


Ilustración 25: probeta de LLDPE con 5% de óxido de grafeno sometida a la zona de transición al cabo de 6 meses del ensayo.

4.3.2 LDPE + IONES DE COBRE Y ZINC INCRUSTADOS EN ZEOLITA



Ilustración 26: seguimiento visual de la probeta de LDPE con 10% de iones de CuZn incrustados en zeolita en la zona de transición antes de introducirla en el agua, al cabo de 1, 3, 5 y 7 meses.

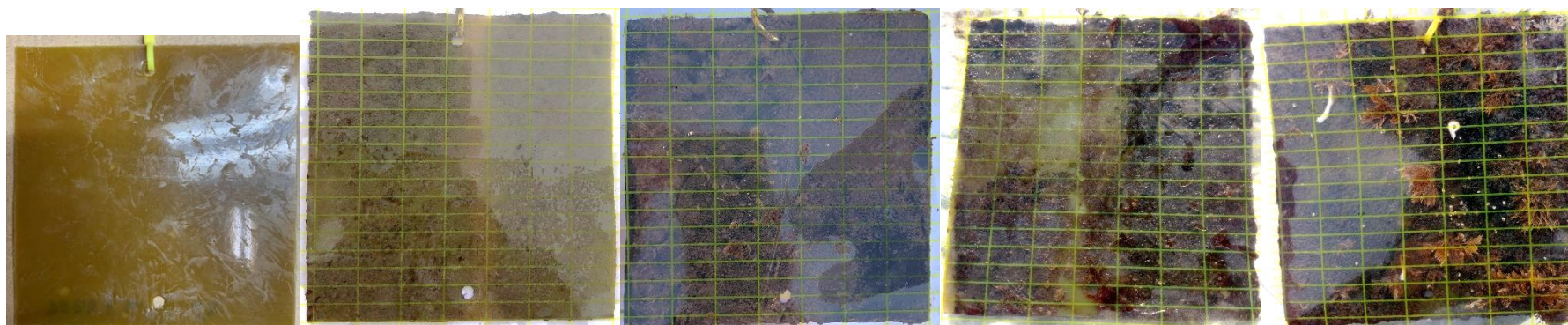


Ilustración 27: seguimiento visual de la probeta de LDPE con 10% de iones de CuZn incrustados en zeolita sumergida antes de introducirla en el agua, al cabo de 1, 3, 5 y 7 meses.

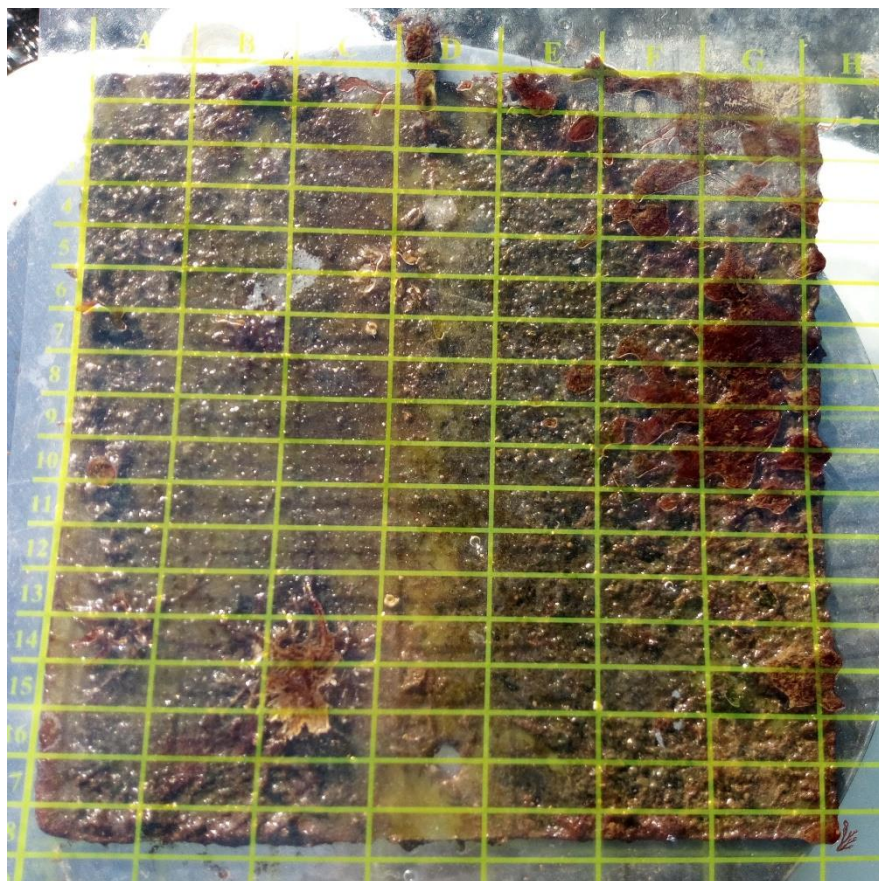


Ilustración 28: probeta de LDPE con 5% de iones de CuZn incrustados en zeolita sumergida a 60cm al cabo de 6 meses del ensayo.

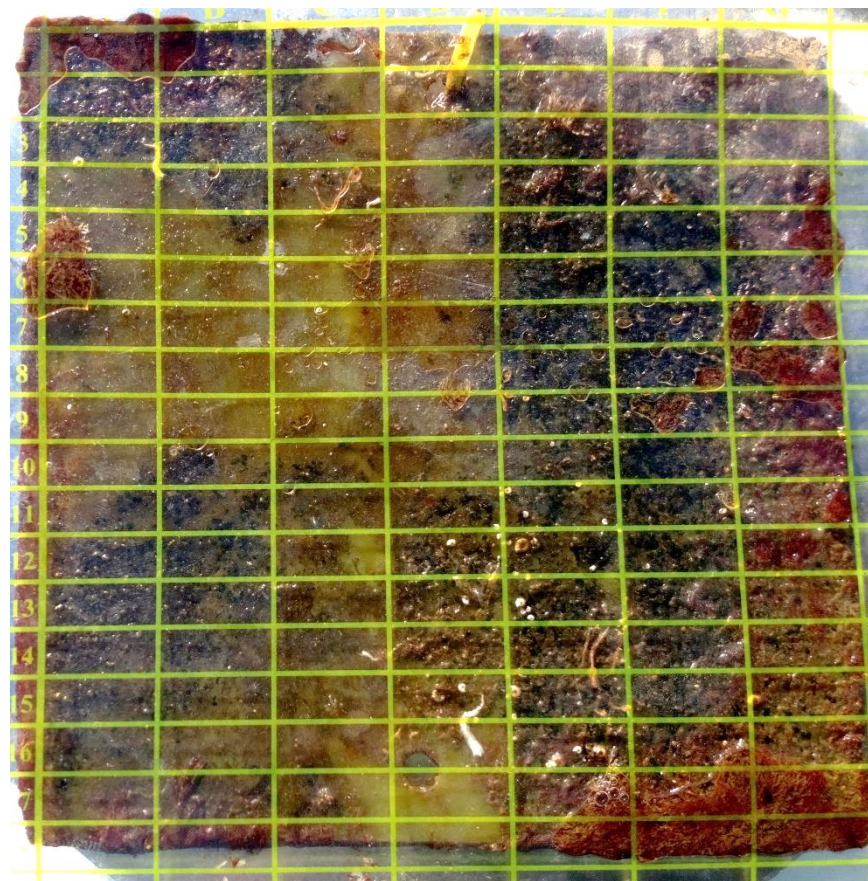


Ilustración 29: probeta de LDPE con 10% de iones de CuZn incrustados en zeolita sumergida a 60cm al cabo de 6 meses del ensayo.

4.3.3 LDPE + COBRE CHINA + ÓXIDO DE SILICIO



Ilustración 30: seguimiento visual de la probeta de LDPE con 10% Cu (china) con 0,5% de sílice en la zona de transición antes de introducirla en el agua, al cabo de 1, 3, 5 y 7 meses.



Ilustración 31: seguimiento visual de la probeta de LDPE con 10% Cu (china) con 0,5% de sílice sumergida antes de introducirla en el agua, al cabo de 1, 3, 5 y 7 meses.

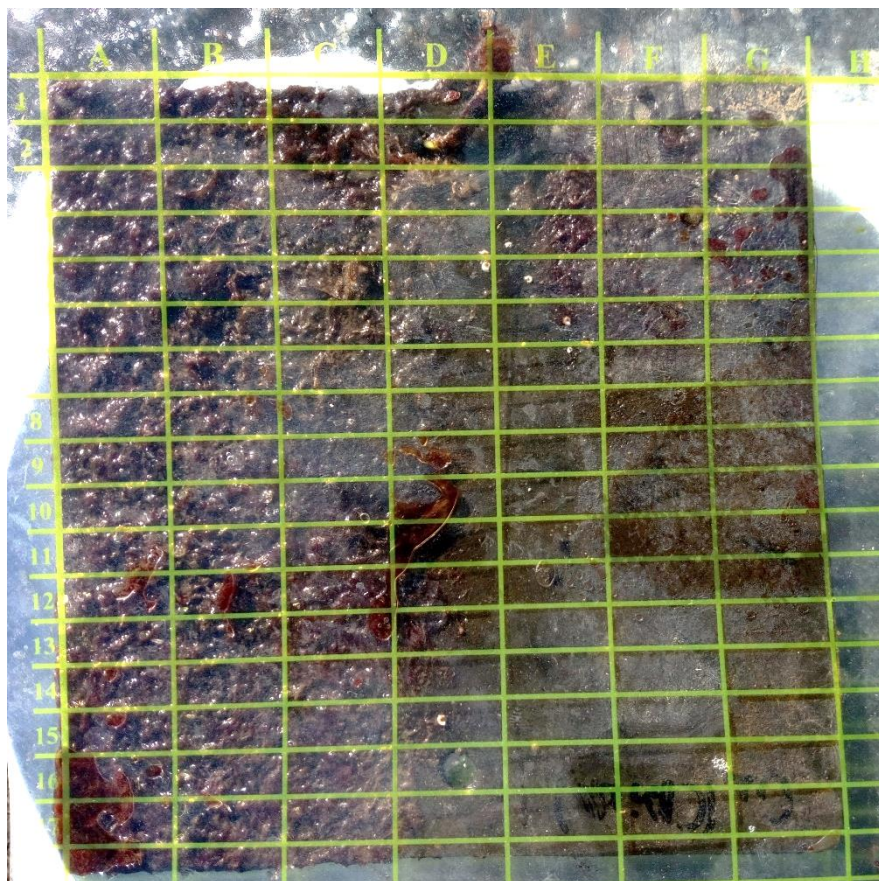


Ilustración 32: probeta de LDPE con 5% Cu (china) con 1% de sílice sumergida a 60cm al cabo de 6 meses del ensayo.

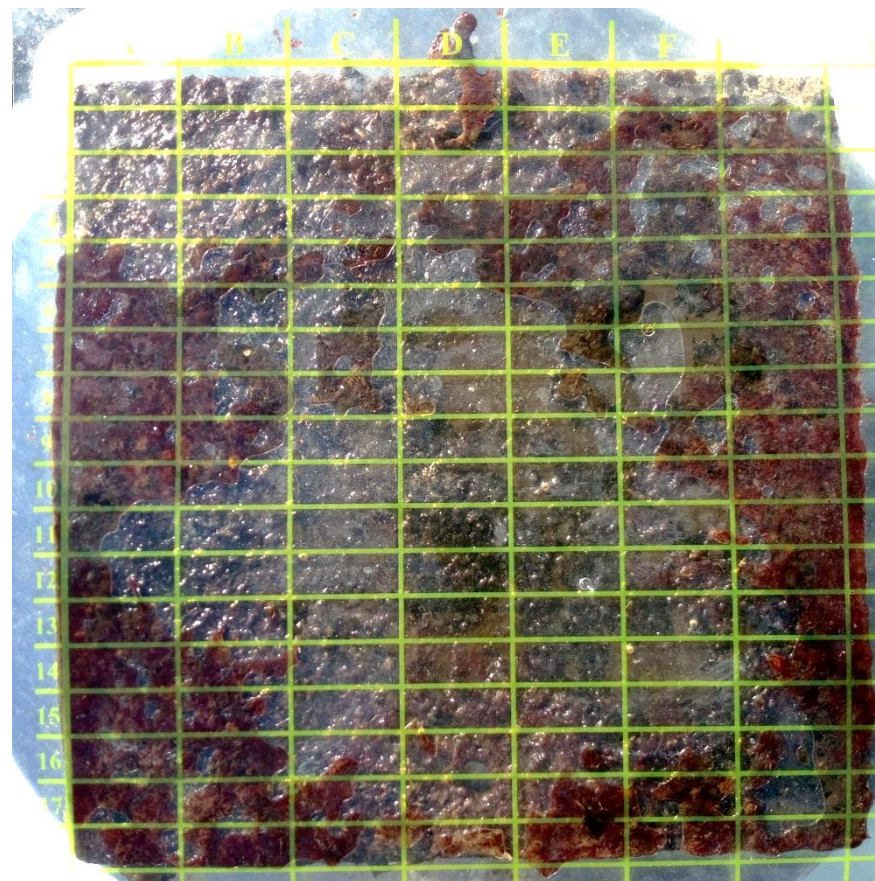


Ilustración 33: probeta de LDPE con 10% Cu (china) con 0,5% de sílice sumergida a 60cm al cabo de 6 meses del ensayo.

4.3.4 LDPE + COBRE LAMINAR + ÓXIDO DE SILICIO

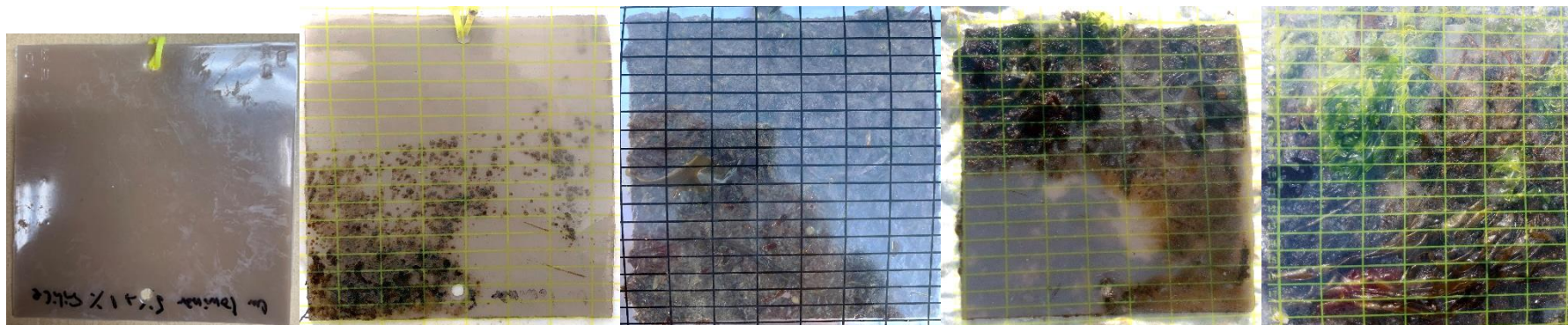


Ilustración 34: seguimiento visual de la probeta de LDPE con 10% Cu laminar y 0,5% de sílice en la zona de transición antes de introducirla en el agua, al cabo de 1, 3, 5 y 7 meses.



Ilustración 35: seguimiento visual de la probeta de LDPE con 10% Cu laminar y 0,5% de sílice sumergida antes de introducirla en el agua, al cabo de 1, 3, 5 y 7 meses.

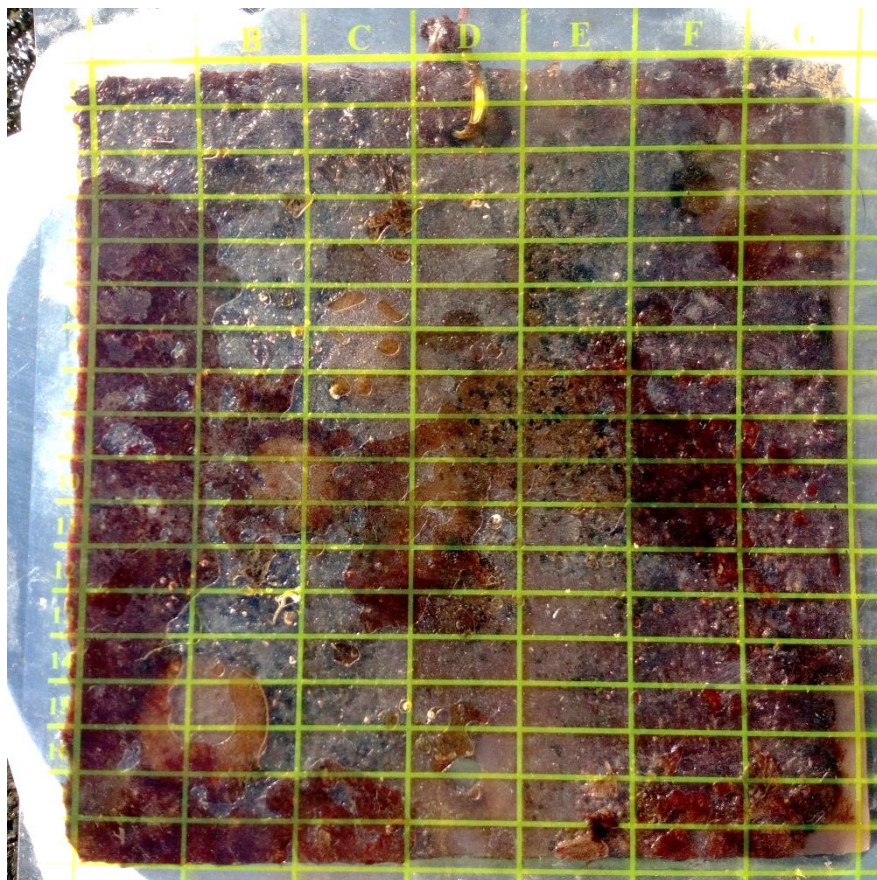


Ilustración 36: probeta de LDPE con 5% Cu laminar y 1% de sílice sumergida a 60cm al cabo de 6 meses del ensayo.

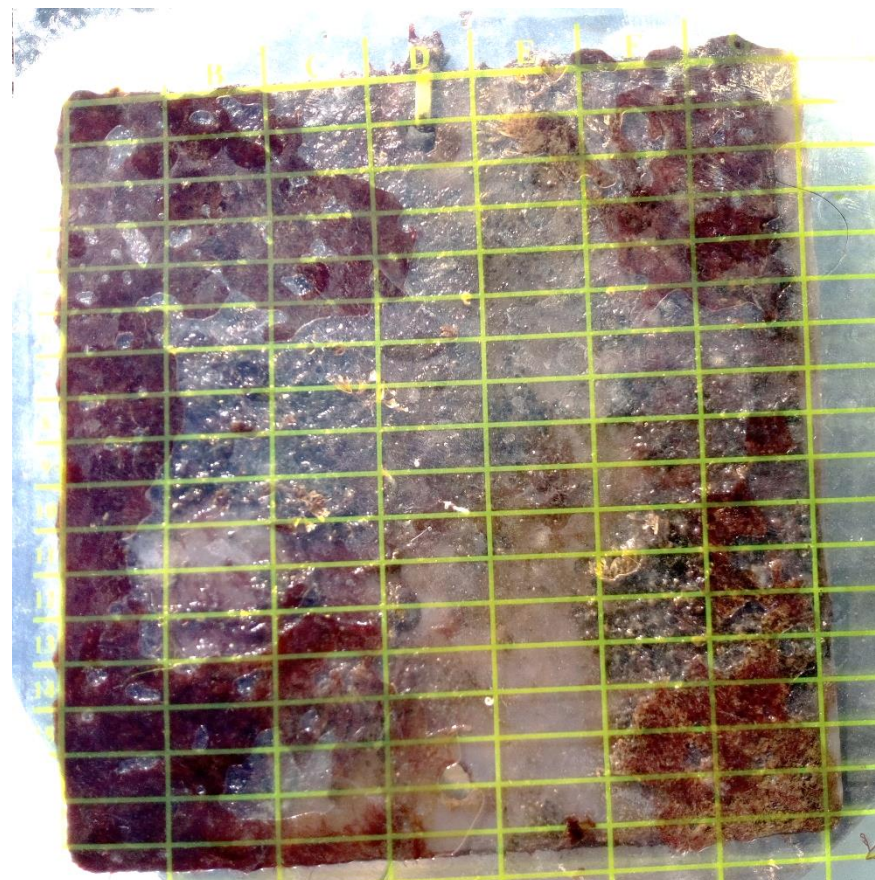


Ilustración 37: probeta de LDPE con 10% Cu laminar y 0,5% de sílice sumergida a 60cm al cabo de 6 meses del ensayo.

4.3.5 LDPE + COBRE SKY + ÓXIDO DE SILICIO

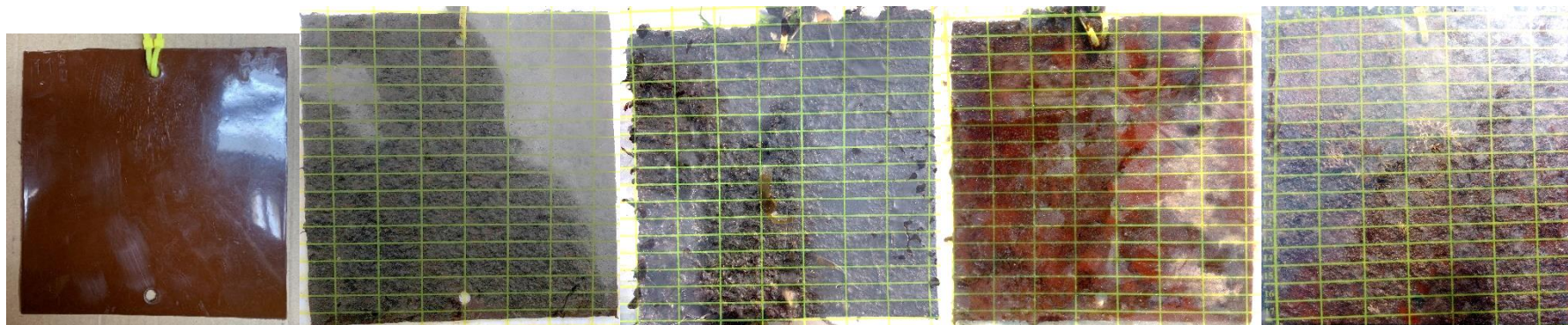


Ilustración 38: seguimiento visual de la probeta de LDPE con 10% Cu (Sky) y 0,5% de sílice en la zona de transición antes de introducirla en el agua, al cabo de 1, 3, 5 y 7 meses.

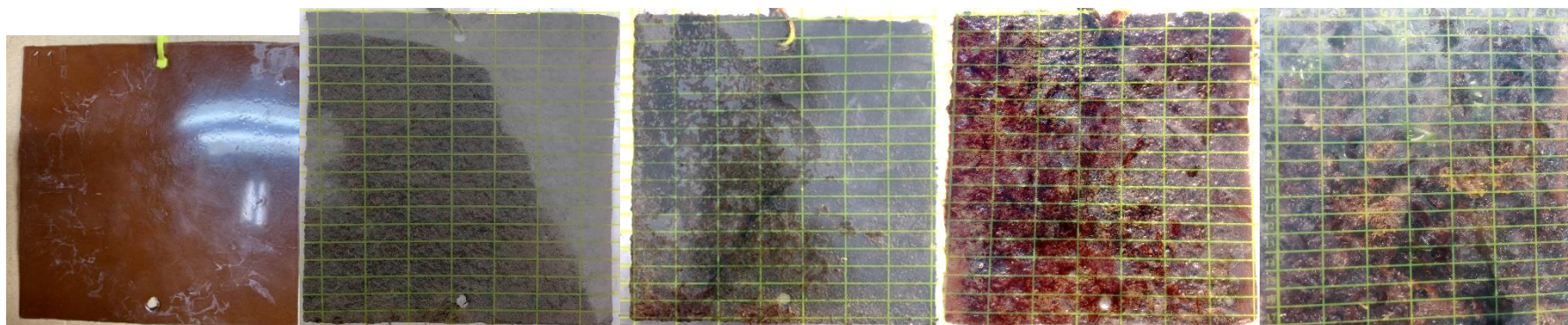


Ilustración 39: seguimiento visual de la probeta de LDPE con 10% Cu (Sky) y 0,5% de sílice sumergida antes de introducirla en el agua, al cabo de 1, 3, 5 y 7 meses.

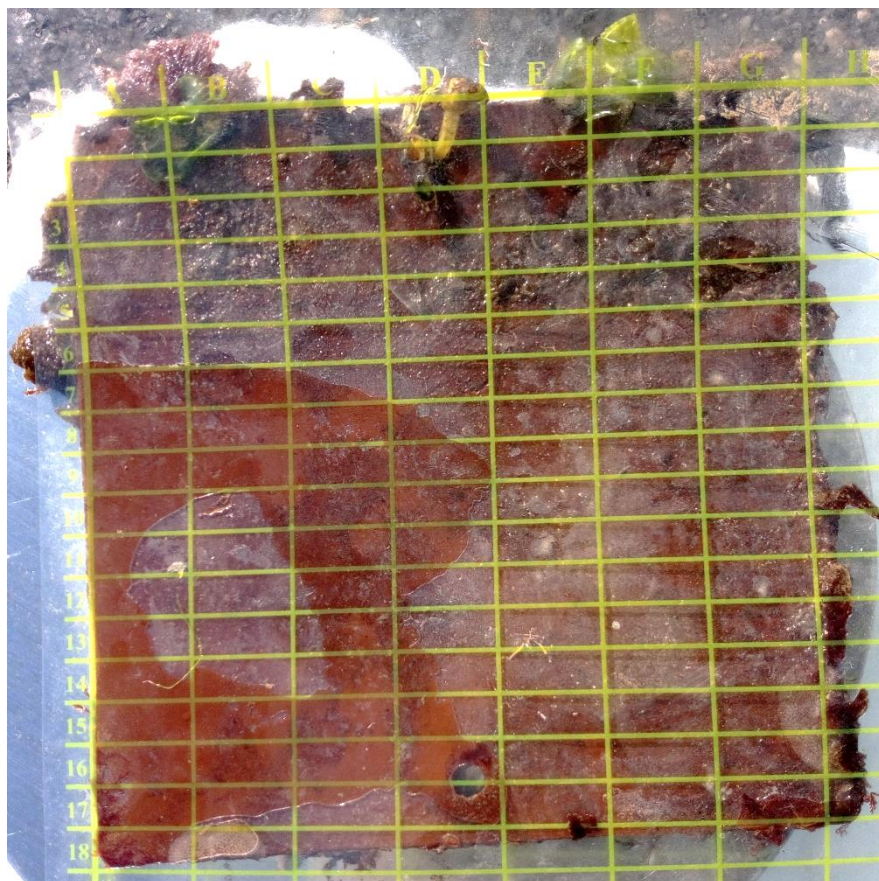


Ilustración 40: probeta de LDPE con 5% Cu (Sky) y 1% de sílice sometida a la zona de transición al cabo de 6 meses del ensayo.

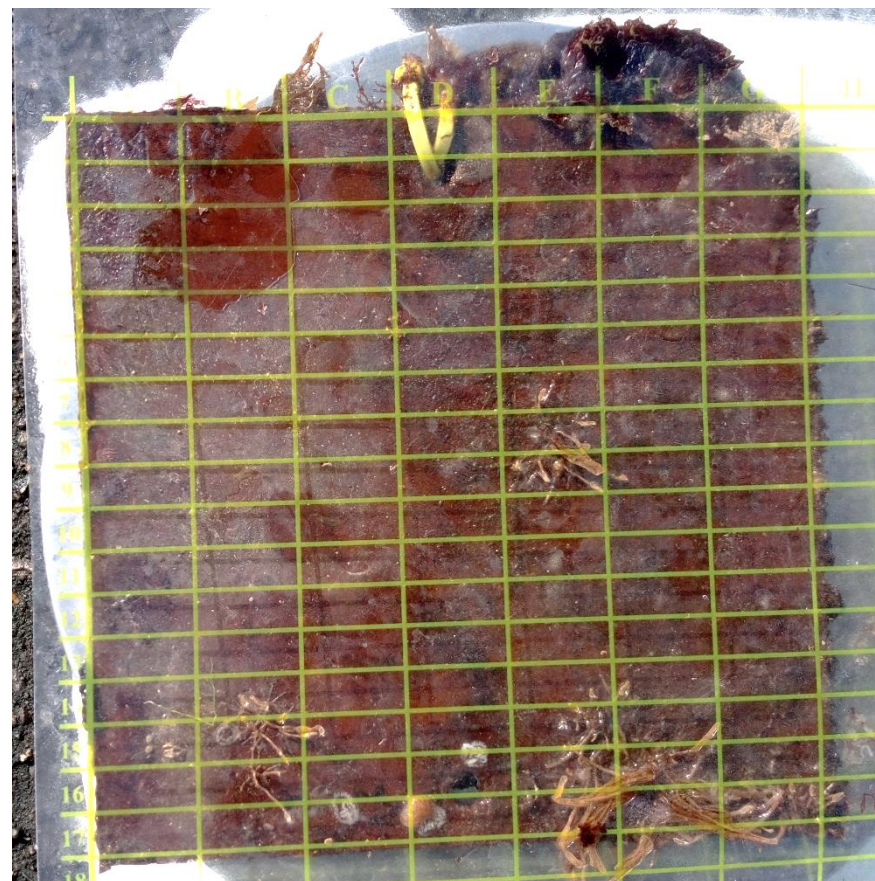


Ilustración 41: probeta de LDPE con 10% Cu (Sky) y 0,5% de sílice sometida a la zona de transición al cabo de 6 meses del ensayo.



4.3.6 LDPE (MUESTRA DE CONTROL)



Ilustración 42: seguimiento visual de la probeta de LDPE de control en la zona de transición antes de introducirla en el agua, al cabo de 1, 3, 5 y 7 meses.



Ilustración 43: seguimiento visual de la probeta de LDPE de control sumergida antes de introducirla en el agua, al cabo de 1, 3, 5 y 7 meses.

4.4 PORCENTAJE DE ADHESIÓN DEL BIOFOULING

Basándose en las fotografías del último mes, se ha elaborado la [Tabla 5](#), en la que se ha indicado el recuento de biofouling adherido sobre la superficie expuesta total de cada material, con la proporción entre la superficie ocupada por algas y la superficie ocupada por el biofilm inicial.

Material	Superficie total ocupada (%)	Moluscos (%)	Proporción algas/biofilm (%) zona de transición	Proporción algas/biofilm (%) totalmente sumergida
LLDPE con óxido de grafeno	100	0	65/35	45/55
LDPE con CuZn incrustado en zeolita	60-100	0	95/5	80/20
LDPE con Cu China romboidal	70-99	0	90/10	60/40
LDPE con Cu laminar nanométrico	50-85	0	75/25	35/65
LDPE con Cu Sky esférico	45-95	0	85/15	10/90
LDPE sin aditivos antifouling (control)	92	0	50/50	10/90

Tabla 5: porcentaje de superficie ocupado por el biofouling y proporción de biofouling de algas y de biofilm estimados a través de las fotografías del último mes.

5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Los ángulos de contacto definen el comportamiento de una superficie en relación con su mojabilidad: un ángulo de contacto entre el líquido y la superficie comprendido entre 0° y 90° se traduce en una superficie hidrofílica, mientras que una gota que presenta un ángulo comprendido entre 90° y 180° , es considerada hidrofóbica. El ángulo de contacto que se obtiene entre el líquido y la superficie sólida determina la tensión superficial y, por tanto, la capacidad de adhesión del líquido a la superficie (da Conceição *et al.*, 2019). Los ángulos obtenidos (véase [Tabla 3](#)) varían en función del aditivo introducido. Los aditivos de CuZn embebidos en zeolita introducidos en el polímero disminuyen el ángulo de contacto en 8° , lo que lo vuelve más hidrofílico. En el caso del material de LLDPE con GO, dicho ángulo de contacto aumenta en casi 4° , pasando a comportarse como una superficie hidrofóbica ($\theta > 90^\circ$), aunque dista mucho del ángulo de contacto que se ha llegado a obtener en otra superficie de grafeno sobre aluminio estudiada por Liu *et al.* (2014), la cual superaba los 150° , convirtiéndose en una superficie superhidrofóbica. Tal y como afirman varios autores (Siddiqua, Chaudhury and Adhikari, 2012; Kumar, 2014; da Conceição *et al.*, 2019), las superficies hidrofílicas son más propensas a la proliferación de microbiota y bacterias. Sin embargo, los datos aportados en las gráficas [3](#) y [5](#) reflejan una proliferación de biofouling en ambos materiales que varía según la profundidad, siendo más acusado en el material de LLDPE con GO que está totalmente sumergida y el material de LDPE con CuZn que está en la zona de transición que sus homólogos a sus correspondientes alturas sobre la línea de agua. Estos hechos hacen suponer que el ángulo de contacto repercute menos sobre el crecimiento de biofouling que las propiedades químicas, el color de la superficie o la profundidad a la que se encuentra el material.

Se ha comparado el crecimiento del biofouling entre las probetas sometidas a la zona de transición y las probetas totalmente sumergidas a través de las gráficas [4](#), [7](#), [10](#), [13](#) y [16](#). Todos los materiales coinciden en que el biofouling se desarrolla en mayores cantidades en la zona de transición que estando completamente sumergida. Sin embargo, existen detalles particulares en cada caso:

- En las probetas de **LLDPE con óxido de grafeno**, la evolución de la masa de biofouling se muestra constante en las probetas sumergidas, con un incremento

ligeramente mayor durante el 2º y el 4º mes. Las probetas sometidas a la zona de transición muestran una evolución con una mayor pendiente, aunque en el 4º mes se puede destacar la disminución de biofouling en la probeta con un 5% de aditivo.

- En los materiales de **LDPE con CuZn incrustados en zeolita**, la cantidad de masa de biofouling oscila levemente en el tiempo para las probetas sumergidas, y muestran una pendiente moderada, con un decrecimiento durante el 1º y el 5º mes. Para los casos de las probetas sometidas a la zona de transición, dicha oscilación y pendiente se presentan mucho más pronunciadas, especialmente durante el 1º y el 5º mes.
- En los materiales de **LDPE con Cu China** se observa, en las probetas sumergidas, unas curvas estables y sin oscilaciones, con una pendiente pequeña. Sin embargo, para las probetas en la zona intermedia se puede observar una pendiente moderada con un descenso durante el 3º mes. El aumento de biofouling es mayor en el caso de la probeta con una concentración del 5% de aditivo, la cual muestra una evolución exponencial a partir del 4º mes.
- En los materiales de **LDPE con Cu laminar** sumergidos, las curvas presentan poca pendiente con una leve oscilación. Para las probetas en la zona de transición, se muestra un comportamiento idéntico (poca pendiente, poca oscilación), hasta el 5º mes para el material con un 10% de aditivo, aumentando su pendiente notablemente a partir de este. Para el material con un 5% de aditivo se denota un crecimiento exponencial a partir del 4º mes.
- En los materiales de **LDPE con Cu Sky** sumergidos se presentan unas curvas con una oscilación moderada y una pendiente pequeña, tendiendo a disminuir a partir del 5º y del 6º mes, respectivamente para las concentraciones del 10% y del 5% de aditivo. En el caso de las probetas en zona de transición, presentan un crecimiento similar al de las probetas sumergidas hasta el 2º mes, durante el cual, la pendiente crece considerablemente. Dicho crecimiento se contrarresta durante el mes siguiente, volviendo a valores similares durante el 4º mes. A partir de este mes la evolución para ambas concentraciones se vuelve exponencial, siendo más acusada en la del 10% de aditivo.
- Se ha comparado el crecimiento en las **probetas de control** empleando la [Gráfica 14](#). En la probeta en zona de transición se aprecian dos picos, al 3º mes y al 6º mes,

los cuales denotan que durante esos meses ha disminuido el biofouling. A partir del 4º mes volvió a incrementarse la masa, con una pendiente de crecimiento similar a la experimentada durante los 3 primeros meses.

El desarrollo del biofouling es claramente diferente según la zona de desarrollo. Abdelsalam and Wahab (2012) indican que cuanto más profundo se sitúe el biofouling, menor oscilación de temperaturas, lo que contribuye a una menor alteración en la masa de biofouling que crece. Este hecho se puede observar en las probetas sometidas a la zona de transición, frente a las totalmente sumergidas: cuando desciende bruscamente la temperatura durante el 3º mes, se observa un mayor impacto sobre el biofouling adherido a las probetas en la zona de transición durante el siguiente mes, disminuyendo más que en las probetas totalmente sumergidas.

Se ha comparado la evolución del biofouling en las diferentes concentraciones de cada material, empleando las gráficas [4](#), [7](#), [10](#), [13](#) y [16](#). A continuación, se analiza cada material por separado:

- En los materiales de **LLDPE con GO** sumergidos se muestra un comportamiento similar para cualquiera de las concentraciones, presentando durante todo el experimento una evolución constante y una tendencia próxima a una recta lineal de muy poca pendiente. En cambio, en la zona de transición se presencia un comportamiento diferente, el cual parece indicar claramente que, a mayor concentración, mejor rendimiento. No obstante, el material con un 3% de aditivo no cumple con esta tendencia, por lo que habría que descartarlo de la comparación.
- Los materiales de **LDPE con CuZn incrustado en zeolita** sumergidos presentan un comportamiento semejante, sin llegar a destacar uno por encima de otro. En cambio, para las probetas en zona de transición existe un punto de corte durante el 5º mes, a partir del cual, parece que una menor concentración del aditivo funciona mejor, aunque hasta que se ha alcanzado ese instante de tiempo, el de mayor concentración ha funcionado claramente mejor.
- Los materiales de **LDPE con Cu China** sumergidos funcionan mejor frente al biofouling cuanto mayor sea la concentración del aditivo. En la zona de transición también parece cumplirse esta sentencia, a pesar de que puedan observarse dos puntos de cruce entre las dos curvas durante el 4º y el 6º mes del ensayo.

- En los materiales de **LDPE con Cu laminar** sumergidos se observa un comportamiento semejante, sin que uno resalte más que otro. En cambio, en la zona de transición, el material con una concentración del 5% de aditivo muestra un rendimiento ligeramente mayor durante los 5 primeros meses que el material con un 10% de aditivo. A partir del 6º mes, la curva exponencial del material con menos concentración de aditivo supera a la curva de evolución lineal del material con mayor concentración.
- El material de **LDPE con Cu Sky** sumergido presenta un rendimiento más alto para una menor concentración. Sucede lo mismo para el material sometido a la zona de transición, mostrando una pendiente mayor en los primeros 3 meses, para decrecer durante el 3º mes, y, a continuación, desarrollar un crecimiento exponencial. Dicho crecimiento es más pronunciado en el material con mayor concentración de aditivo.




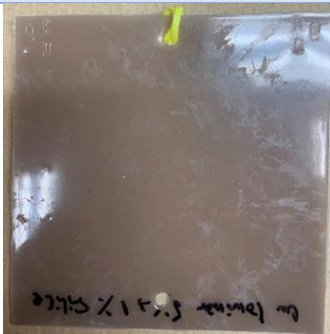
Se ha comparado el incremento de masa de biofouling entre los distintos materiales, tomando como referencia las probetas de control de LDPE sin aditivos (para ello se han empleado las gráficas [1](#), [2](#), [3](#), [5](#), [6](#), [8](#), [9](#), [11](#), [12](#), [14](#) y [15](#)):

- Para un entorno marino **sumergido en su totalidad**, el material de **LDPE con aditivos de Cu China al 10%** es el material con aditivos antifouling que funciona mejor. También muestran una gran eficacia los **materiales de LDPE con Cu Sky al 5% de concentración y Cu laminar (en cualquiera de sus concentraciones)**. Por el contrario, los materiales de LLDPE con óxidos de grafeno son los que muestran un peor comportamiento estando totalmente sumergidos. Tampoco han demostrado gran eficacia los materiales de LDPE con CuZn incrustado en zeolita al 5% y LDPE con Cu China al 5%. A finales del ensayo se observó un aumento de masa de las probetas comprendido entre el 70% y el 130%. Para los materiales con peores resultados este porcentaje asciende desde el 145% hasta el 225%.
- Para la **zona de transición o zona intermedia** se puede afirmar que el material de **LDPE con aditivos de Cu Sky al 5%** de concentración es el material con aditivos antifouling que presenta el mejor comportamiento. Otro material con un alto rendimiento es el **LDPE con aditivos de Cu laminar al 10%** de concentración. También se puede mencionar entre los mejores el **LDPE con aditivos de Cu**

China al 10% de concentración. Por el contrario, los materiales de LLDPE con óxido de grafeno al 3%, LDPE con Cu laminar al 5%, LDPE con Cu Sky al 10% y LLDPE con óxido de grafeno al 1% son los que muestran un peor comportamiento. Resulta llamativo que el LDPE con Cu laminar al 5% de aditivo no presente una eficacia similar que para una exposición al medio marino totalmente sumergido. A finales del ensayo se observó un incremento de masa de las probetas comprendido entre el 290% y el 450%. Para los materiales con peores resultados este porcentaje asciende desde el 530% hasta el 860%.

Jin *et al.* (2021) confirmaron a través de numerosos estudios las propiedades antibacterianas del óxido de grafeno. Sin embargo, también añadieron que puede perderse una parte de estas propiedades si se dispone incrustado en el material, y no en forma de película o de lámina.

Hay que destacar el **alto rendimiento del material de LDPE sin aditivos antifouling** (las probetas de control), ya que es el material que presenta los mejores resultados de todo el experimento. Sin embargo, este hecho puede tener una explicación relacionada con el **color de la probeta**, tal y como afirman Dobretsov, Abed and Voolstra (2013) y varios autores en (Kumar, 2014): a mayor claridad del material, menor adherencia presentan determinados organismos. Dobretsov, Abed and Voolstra (2013) hallaron que, mientras que la microbiota permanece similar con indiferencia del color de la superficie de adhesión, encontraron una notable diferencia en las especies de bacterias y diatomeas que crecían sobre una superficie blanca y otra negra. Estos autores recomiendan ensayar diferentes materiales con el mismo color, para así eliminar esta variable de manera segura, y que no afecte a los resultados. En la [Tabla 6](#) se recogen los colores de cada material empleado en la experimentación.

Material	Imagen de la probeta al inicio del experimento	Color identificado
LLDPE con óxido de grafeno		Azul oscuro – negro
LDPE con CuZn incrustado en zeolita		Amarillo oscuro
LDPE con Cu China romboidal		Verde oscuro
LDPE con Cu laminar nanométrico		Blanco – marrón

LDPE con Cu Sky esférico		Rojo cobre
LDPE sin aditivos antifouling		Blanco

Tabla 6: color de las probetas empleadas. Las imágenes corresponden con la primera de las listas cronológicas en la zona de transición de cada material del apartado [4.3 Evolución visual del biofouling en las superficies de los materiales](#).

Por otro lado, **se ha analizado la relación entre el biofouling y la temperatura, la cantidad de oxígeno disuelto y la conductividad del medio marino**, empleando para ello las gráficas [17](#), [18](#) y [19](#). Se puede afirmar que existe una **relación directamente proporcional entre la temperatura y la cantidad de biofouling** que prolifera en la superficie. Este hecho se puede corroborar en multitud de estudios relacionados con intercambiadores de calor y el biofouling (López-Galindo, Casanueva and Nebot, 2010; Frota *et al.*, 2014; Rao, 2015; García and Trueba, 2018; García *et al.*, 2018; Boullosa-Falces *et al.*, 2019, 2020), ya que son zonas propensas a la formación del biofouling. El mínimo absoluto de temperatura se alcanzó en el 3º mes (corresponde con las primeras semanas del mes de enero de 2021), y ese mínimo se ha reflejado en todas las probetas durante el siguiente mes, con un descenso generalizado de la cantidad de biofouling, aunque en algunas dicho descenso solo ha supuesto una moderación en la pendiente de la curva de evolución, como es el caso de los materiales de LLDPE con GO al 1% o de LDPE con Cu laminar al 10%.

Tal y como indican Melo and Bott (1997) o Abdelsalam and Wahab (2012) existe una **relación entre la cantidad de oxígeno disuelto en el medio y el crecimiento del biofouling**. Esta variable ha aumentado en un 25% debido al incremento de actividad

biológica en la zona, en concreto, a la proliferación de algas marinas en el área de estudio, los cuales generan el oxígeno a través de la fotosíntesis. También se ha observado que esta variable (el oxígeno disuelto en el agua) está muy influenciada por la temperatura del agua (a mayor temperatura menor concentración de oxígeno): hay que destacar la drástica bajada de la temperatura del agua durante el 3º mes, que coincide con el pico máximo de oxígeno disuelto en esta. La estabilización de dicho valor durante los siguientes meses se puede deber a la producción de oxígeno de las algas asentadas en la zona.

Debido al aumento de oxígeno disuelto, es posible que se dificulte la generación de la primera película biológica, tal y como explican Gao *et al.* (2011) y Jin *et al.* (2021), reforzando las propiedades antifouling de los materiales y de las superficies. Al no desarrollarse la primera película sobre la que determinados organismos se asientan en él (*4-BIOFOULING AND BACTERIAL BIOFILMS*, no date), se está interrumpiendo la cadena de crecimiento del macrobiofouling, que es el causante del incremento de peso en las superficies artificiales marinas.

La conductividad refleja la salinidad del medio y esta influye notablemente en el desarrollo de diversas especies de biofouling, tal y como afirma Yang *et al.* (2011). Además de la influencia de la temperatura, la salinidad puede favorecer la proliferación del biofouling. Durante el 3º mes, además del cambio brusco de temperatura, también sucedió una caída de la conductividad, lo que supuso que el agua perdiera la concentración salina idónea para el biofouling que estaba asentado, afectando a su crecimiento durante el siguiente mes.

Los valores de temperatura, oxígeno disuelto y conductividad en el agua se sitúan dentro del rango apropiado para el desarrollo óptimo del biofouling (Dürr and Thomason, 2010; García *et al.*, 2018).

En relación con la galería de imágenes recogida y los organismos hallados (ilustraciones [21-43](#)), se pueden identificar varios grupos de animales y algas (ACEM, 2009):

- **Algas verdes, pardas y rojas.**

- **Anélidos poliquetos.** Se han observado gusanos errantes y sedentarios. En concreto, del último tipo se puede evidenciar su presencia en la [Ilustración 29](#), de la familia de los serpúlidos (*Serpulidae*). En la imagen se puede identificar en la mitad inferior, próximo al orificio empleado en la sujeción de la probeta a la plataforma, por las conchas tubulares de color blanco que va construyéndose sobre la superficie.
- **Artrópodos crustáceos.** Se han observado animales que coinciden con la descripción de los decápodos (gambas, quisquillas y cangrejos) y de los isópodos. Se hallaron durante las inspecciones de las probetas en los últimos 2-3 meses.

Dependiendo del material y del aditivo, se ha observado un mayor desarrollo de unos grupos que de otros. Por ejemplo, las algas verdes se desarrollaban con mayor frecuencia en los materiales de cobre laminar que de cobre Sky, y, en estos otros en cambio, se desarrollaron más las algas rojas.

No se han hallado moluscos bivalvos ni artrópodos crustáceos cirrípedos.

Se han comparado las superficies ocupadas y los grupos de algas y animales de la [Tabla 5](#):

- El porcentaje de ocupación del biofouling sobre la superficie de cualquiera de los materiales es superior al 80% en todos ellos (incluido el material de control). Hay que destacar las siguientes probetas, las cuales presentan una amplia variación del rango de superficie cubierta del biofouling, siendo de mayor a menor: LDPE con Cu Sky (45-95%), LDPE con CuZn incrustado en zeolita (60-100%), LDPE con Cu laminar (50-85%) y LDPE con Cu China (70-99%). Esta variación se debe a la profundidad a la que se han expuesto las probetas. Por otra parte, el material de LDPE con Cu laminar presenta la menor superficie cubierta por biofouling de todos los materiales ensayados. A este material le sigue de cerca el material de LDPE con Cu Sky.
- Ya se ha comentado antes la ausencia de moluscos, tales como mejillones, o de crustáceos cirrípedos, como balanos o percebes. La cobertura biológica en los materiales se compone principalmente de algas y de una fina película de biofouling. Estas incrustaciones se encuentran en diferentes proporciones en cada material, siendo común que todos los materiales expuestos en la zona de transición

contengan una mayor concentración de algas que en los materiales totalmente sumergidos:

- En los materiales de LLDPE con óxido de grafeno y LDPE con CuZn incrustado en zeolita varía poco dicha proporción de algas/biofilm, alrededor de un 15-20%.
- En los materiales de LDPE con Cu China, Cu laminar y en la muestra de control (LDPE sin aditivos) varía moderadamente dicha proporción, sobre el 30-40%.
- El material de LDPE con Cu Sky varía en gran medida la proporción entre algas y biofilm que cubren las probetas sometidas a la zona de transición y estando totalmente sumergidas: en torno al 75%.

Los datos de la [Tabla 5](#) se han contrastado con otros estudios, como el llevado a cabo por García *et al.* (2018). En él se comparaba la eficacia de varios recubrimientos cerámicos respecto a un recubrimiento de silicona que se emplea en la construcción naval. Se ha observado que los materiales de LDPE con aditivos antifouling (y sin aditivos) no desarrollaron moluscos adheridos a su superficie, en contraste con los recubrimientos cerámicos del estudio. Sin embargo, presentaban una mayor cantidad de algas. En cuanto al porcentaje de superficie cubierta de biofouling, los materiales poliméricos mostraban una menor cantidad cubierta que en los recubrimientos cerámicos, aunque solo si estaban completamente sumergidos. No obstante, habría que completar el período de 1 año del ensayo de los materiales poliméricos para poder igualar esta variable y contrastar correctamente con el estudio de García *et al.* (2018) (el experimento de los materiales poliméricos se ha desarrollado para 1 año, pero sólo se ha podido recoger hasta el 7º mes los datos. El período completo de 1 año se completará durante este año).

6 CONCLUSIONES

- Para conocer el impacto de la tensión superficial sobre el biofouling es necesario contrastar entre materiales que ofrezcan una mayor diferencia de ángulos de contacto para determinar cuánto afecta esta variable al crecimiento del biofouling.
- El biofouling es más sensible a los cambios fisicoquímicos del entorno (variaciones de temperatura, oxígeno disuelto y conductividad) en la zona de transición que estando totalmente sumergido.
- La zona de transición (zona en *splash* o zona intermedia) favorece en mayor medida el desarrollo del biofouling que estando sumergido debajo del agua, especialmente de las algas marinas.
- Los materiales poliméricos de LDPE y LLDPE (con y sin aditivos antifouling) dificultan la proliferación de moluscos bivalvos y artrópodos crustáceos cirrípedos sobre su superficie.
- Con relación a los materiales de LDPE con diferentes aditivos de cobre: la estructura y la disposición de estos aditivos antifouling sobre la superficie afectan al rendimiento final del material frente a la adhesión y crecimiento del biofouling.
- El color de los materiales empleados en superficies marinas afecta a los mecanismos de adhesión y crecimiento del biofouling.
- Pequeñas concentraciones de los aditivos antifouling ensayados presentan una efectividad óptima frente al asentamiento y proliferación del biofouling.
- En relación con los dos últimos puntos de este apartado: para verificar su eficacia más fielmente, es conveniente la realización de ensayos empleando un mismo color para todos los materiales, y ensayar con saltos de concentraciones de aditivos antifouling mayores, por ejemplo, en saltos del 5% o del 7%.

BIBLIOGRAFÍA

4-BIOFOULING AND BACTERIAL BIOFILMS (no date).

Abdelsalam, K. M. and Wahab, M. M. A. (2012) ‘Effects of depth and orientation on marine fouling assemblages in the coastal waters of abu qir harbor, Egypt’, *Journal of King Abdulaziz University, Marine Science*, 23(2), pp. 3–24. doi: 10.4197/Mar.23-2.1.

ACEM (2009) ‘Patrimonio Litoral de Cantabria’, *Guia Del Intermarial*, pp. 1–117. Available at: <http://www.seriestemporales-ieo.com/educacion/el4.htm> (Accessed: 16 May 2021).

Aktaş, A. and Kırçiçek, Y. (2020) ‘A novel optimal energy management strategy for offshore wind/marine current/battery/ultracapacitor hybrid renewable energy system’, *Energy*, 199, p. 117425. doi: 10.1016/j.energy.2020.117425.

Al-Bloushi, M. *et al.* (2018) ‘Performance assessment of oxidants as a biocide for biofouling control in industrial seawater cooling towers’, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 59, pp. 127–133. doi: 10.1016/j.jiec.2017.10.015.

ASTM (2007) ‘Standard Practice for Testing Biofouling Resistance of Marine Coatings Partially Immersed’, *Annual Book of ASTM Standards*, 94(Reapproved), pp. 2–3. doi: 10.1520/D5479-94R13.2.

ASTM (2012) ‘Standard D3623 Standard test method for testing antifouling panels in shallow submergence’, *Astm*, (Reapproved), pp. 1–8. doi: 10.1520/D3623-78AR12.2.

ASTM (2013) ‘ASTM D7490: Measurement of the Surface Tension of Solid Coatings, Substrates and Pigments using Contact Angle Measurements’, *Astm*, pp. 1–5. doi: 10.1520/D7490-13.2.

Bannister, J. *et al.* (2019) ‘Biofouling in marine aquaculture: a review of recent research and developments’, *Biofouling*, 35(6), pp. 631–648. doi: 10.1080/08927014.2019.1640214.

Blackwood, D. J. *et al.* (2017) ‘Macrofouling induced localized corrosion of stainless steel in Singapore seawater’, *Corrosion Science*, 129, pp. 152–160. doi: 10.1016/j.corsci.2017.10.008.

- Bloecher, N. *et al.* (2018) ‘Effects of cnidarian biofouling on salmon gill health and development of amoebic gill disease’, *PLoS ONE*, 13(7). doi: 10.1371/journal.pone.0199842.
- Boullosa-Falces, D. *et al.* (2019) ‘Validation of CUSUM control chart for biofouling detection in heat exchangers’, *Applied Thermal Engineering*, 152(February), pp. 24–31. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2019.02.009.
- Boullosa-Falces, D. *et al.* (2020) ‘CUSUM chart method for continuous monitoring of antifouling treatment of tubular heat exchangers in open-loop cooling seawater systems’, *Biofouling*, 36(1), pp. 73–85. doi: 10.1080/08927014.2020.1715954.
- Brosnahan, C. L. *et al.* (2019) ‘New Zealand rickettsia-like organism (NZ-RLO) and *Tenacibaculum maritimum*: Distribution and phylogeny in farmed Chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*)’, *Journal of Fish Diseases*, 42(1), pp. 85–95. doi: 10.1111/jfd.12909.
- Bui, C. M., Ho, T. X. and Khieu, L. H. (2020) ‘Numerical study of a flow over and through offshore fish cages’, *Ocean Engineering*, 201, p. 107140. doi: 10.1016/j.oceaneng.2020.107140.
- Burgaz, E. (2019) *Polyurethane Insulation Foams for Energy and Sustainability*. Springer. Available at: <https://es1lib.org/book/5233084/2018d5> (Accessed: 18 March 2021).
- Callister, W. D. and Rethwisch, D. G. (2011) *CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES Versión española traducida por Pere Molera Solà y Núria Salán Ballesteros Segunda edición Barcelona*. Editorial Reverté. Available at: www.reverte.com (Accessed: 18 February 2021).
- Campbell, D. A. and Kelly, M. S. (2002) ‘Settlement of *Pomatoceros triqueter* (L.) in two Scottish lochs, and factors determining its abundance on mussels grown in suspended culture’, *Journal of Shellfish Research*, 21(2), pp. 519–527. Available at: https://www.researchgate.net/publication/280489993_Settlement_of_Pomatoceros_triqueter_L_in_two_Scottish_Lochs_and_factors_determining_its_abundance_on_mussels_grown_in_suspended_culture (Accessed: 16 February 2021).

Carta González, J. A. *et al.* (2013) *Centrales de energías renovables : generación eléctrica con energías renovables*. 2ª. Edited by M. Martín Romo. Madrid: Pearson Educación S.A. Available at: <https://catalogo.unican.es/cgi-bin/abnetopac/O7485/ID0d94e0dc/NT4> (Accessed: 21 December 2020).

Carteau, D. *et al.* (2014) ‘Development of environmentally friendly antifouling paints using biodegradable polymer and lower toxic substances’, *Progress in Organic Coatings*, 77(2), pp. 485–493. doi: 10.1016/j.porgcoat.2013.11.012.

da Conceição, I. D. *et al.* (2019) ‘Investigation of the wettability using contact angle measurements of green polyethylene flat films and expanded vermiculite clay treated by plasma’, *Materials Research*, 22, p. 20180918. doi: 10.1590/1980-5373-MR-2018-0918.

Copper pyrrhione / $C_{10}H_{10}CuN_2O_2S_2$ - PubChem (no date). Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Copper-pyrrhione> (Accessed: 13 April 2021).

Copper thiocyanate / $C_2CuN_2S_2$ - PubChem (no date). Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11062985> (Accessed: 13 April 2021).

Demirci, S. *et al.* (2014) ‘Antimicrobial properties of zeolite-X and zeolite-A ion-exchanged with silver, copper, and zinc against a broad range of microorganisms’, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 172(3), pp. 1652–1662. doi: 10.1007/s12010-013-0647-7.

Desarrollo de las energías renovables marinas: condiciones de éxito en las regiones de la RTA del Arco Atlántico (2010). Red Transaccional Atlántica. Available at: <https://www.cesegab.com/DownloadBook.ashx?id=531> (Accessed: 21 December 2020).

Dicopper oxide / Cu_2H_2O - PubChem (no date). Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14830> (Accessed: 13 April 2021).

Dobretsov, S., Abed, R. M. M. and Voolstra, C. R. (2013) ‘The effect of surface colour on the formation of marine micro and macrofouling communities’, *Biofouling*, 29(6), pp. 617–627. doi: 10.1080/08927014.2013.784279.

Dürr, S. and Thomason, J. (2010) *Biofouling*. John Wiley and Sons Inc. Available at: <https://es1lib.org/book/1162882/9f625f> (Accessed: 24 May 2021).

ECHA (no date) *Copper thiocyanate - Registration Dossier - ECHA*. Available at: <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/22990/5/3/2> (Accessed: 13 April 2021).

Espírito Santo, C. *et al.* (2014) ‘Biocidal mechanisms of metallic copper surfaces’, in *Use of Biocidal Surfaces for Reduction of Healthcare Acquired Infections*. Springer International Publishing, pp. 103–136. doi: 10.1007/978-3-319-08057-4_6.

European Commission (2013) *Regulation (EU) n°528 concerning the making available on the market and use of biocidal products: Zineb Product-Type 21 (Anti-fouling products)*.

European Commission (2014) *Regulation (EU) n°528 concerning the making available on the market and use of biocidal products: 4,5-Dichloro-2-octyl-2H-isothiazol-3-one (DCOIT) Product type 21 (Antifouling products)*, *Official Journal of the European Union*.

European Commission (2015) *Regulation (EU) n° 528 concerning the making available on the market and use of biocidal products: (Antifouling Products) Copper pyrithione Product type 21 (Public version)*.

European Commission (2019) *Regulation (EU) n° 528 concerning the making available on the market and use of biocidal products: Tralopyril Product-type 21 (Antifouling Products)*. Available at: http://dissemination.echa.europa.eu/Biocides/ActiveSubstances/0039-13/0039-13_Assessment_Report.pdf (Accessed: 5 April 2021).

Faÿ, F. *et al.* (2019) ‘Additives for efficient biodegradable antifouling paints’, *International Journal of Molecular Sciences*, 20(2), p. 361. doi: 10.3390/ijms20020361.

Fink, J. K. (2016) *Marine, Waterborne, and Water-Resistant Polymers: Chemistry and Applications*. LLC, Salem, Massachusetts: Scrivener Publishing. Available at: <https://1lib.eu/book/2655363/43f313> (Accessed: 18 February 2021).



- Fitridge, I. *et al.* (2012) 'The impact and control of biofouling in marine aquaculture: A review', *Biofouling*, 28(7), pp. 649–669. doi: 10.1080/08927014.2012.700478.
- Frota, M. N. *et al.* (2014) 'On-line cleaning technique for mitigation of biofouling in heat exchangers: A case study of a hydroelectric power plant in Brazil', *Experimental Thermal and Fluid Science*, 53, pp. 197–206. doi: 10.1016/j.expthermflusci.2013.12.006.
- Gabe, H. B., Guerreiro, A. da S. and Sandrini, J. Z. (2021) 'Molecular and biochemical effects of the antifouling DCOIT in the mussel *Perna perna*', *Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology*, 239, p. 108870. doi: 10.1016/j.cbpc.2020.108870.
- Gao, D. wen *et al.* (2011) 'Linking microbial community structure to membrane biofouling associated with varying dissolved oxygen concentrations', *Bioresource Technology*, 102(10), pp. 5626–5633. doi: 10.1016/j.biortech.2011.02.039.
- Garaventa, F. *et al.* (2012) 'Settlement of the alien mollusc *Brachidontes pharaonis* in a Mediterranean industrial plant: Bioassays for antifouling treatment optimization and management', *Marine Environmental Research*, 76, pp. 90–96. doi: 10.1016/j.marenvres.2011.09.011.
- García, S. *et al.* (2018) 'Ceramic coating solution for offshore structures', *Progress in Maritime Technology and Engineering - Proceedings of the 4th International Conference on Maritime Technology and Engineering, MARTECH 2018*, pp. 453–458. doi: 10.1201/9780429505294-52.
- García, S. *et al.* (2020) 'Predicting ship frictional resistance due to biofouling using Reynolds-averaged Navier-Stokes simulations', *Applied Ocean Research*, 101(July 2019). doi: 10.1016/j.apor.2020.102203.
- García, S. and Trueba, A. (2018) 'Influence of the Reynolds number on the thermal effectiveness of tubular heat exchanger subjected to electromagnetic field-based antifouling treatment in an open once-through seawater cooling system', *Applied Thermal Engineering*, 140(November 2017), pp. 531–541. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2018.05.069.

- Grossowicz, M. *et al.* (2020) ‘New evidence of *Melithaea erythraea* colonization in the Mediterranean’, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 236, p. 106652. doi: 10.1016/j.ecss.2020.106652.
- Hellio, C. and Yebra, D. (2009) *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*, *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*. doi: 10.1533/9781845696313.
- Jia, R. *et al.* (2019) ‘Microbiologically influenced corrosion and current mitigation strategies: A state of the art review’, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 137, pp. 42–58. doi: 10.1016/j.ibiod.2018.11.007.
- Jin, H. *et al.* (2021) ‘Toward the Application of Graphene for Combating Marine Biofouling’, *Advanced Sustainable Systems*, pp. 1–16. doi: 10.1002/adsu.202000076.
- June, S. G. and Dziewulski, D. M. (2018) ‘Copper and Silver Biocidal Mechanisms, Resistance Strategies, and Efficacy for *Legionella* Control’, *Journal - American Water Works Association*, 110(12), pp. E13–E35. doi: 10.1002/awwa.1144.
- Kumar, M. D. R. V. N. V. R. (2014) *Polymers in a Marine Environment*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, United Kingdom: Smithers Rapra. Available at: <https://1lib.eu/book/2480670/2e78c4> (Accessed: 18 February 2021).
- Li, Y. and Ning, C. (2019) ‘Latest research progress of marine microbiological corrosion and bio-fouling, and new approaches of marine anti-corrosion and anti-fouling’, *Bioactive Materials*, 4, pp. 189–195. doi: 10.1016/j.bioactmat.2019.04.003.
- Liu, Y. *et al.* (2014) ‘Fabrication of a superhydrophobic graphene surface with excellent mechanical abrasion and corrosion resistance on an aluminum alloy substrate’, *RSC Advances*, 4(85), pp. 45389–45396. doi: 10.1039/c4ra06051b.
- López-Galindo, C., Casanueva, J. F. and Nebot, E. (2010) ‘Efficacy of different antifouling treatments for seawater cooling systems.’, *Biofouling*, 26(8), pp. 923–930. doi: 10.1080/08927014.2010.531464.
- Loxton, J. *et al.* (2017) ‘Setting an agenda for biofouling research for the marine renewable energy industry’, *International Journal of Marine Energy*, 19, pp. 292–303. doi: 10.1016/j.ijome.2017.08.006.

- Madin, J., Chong, V. C. and Hartstein, N. D. (2010) 'Effects of water flow velocity and fish culture on net biofouling in fish cages', *Aquaculture Research*, 41(10). doi: 10.1111/j.1365-2109.2010.02567.x.
- Malpass, D. B. (2010) *Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, and Processes*, *Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, and Processes*. doi: 10.1002/9780470900468.
- Martell, L. *et al.* (2018) 'Successional dynamics of marine fouling hydroids (Cnidaria: Hydrozoa) at a finfish aquaculture facility in the Mediterranean Sea', *PLoS ONE*, 13(4). doi: 10.1371/journal.pone.0195352.
- Maugard, J. (2017) *Energías marinas: todo lo que necesitas saber*. Available at: <https://www.killmybill.es/energia-marina/> (Accessed: 21 December 2020).
- Melo, L. F. and Bott, T. R. (1997) 'Biofouling in water systems', *Experimental Thermal and Fluid Science*, 14(4), pp. 375–381. doi: 10.1016/S0894-1777(96)00139-2.
- Mishra, M. (2018) 'Encyclopedia of Polymer Applications, 3 Volume Set'. Taylor & Francis Group. Available at: <https://1lib.eu/book/5251673/1096a2> (Accessed: 18 February 2021).
- National Center for Biotechnology Information (2015) *COPPER / Cu - PubChem*, *National Center for Biotechnology Information*. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23978> (Accessed: 13 April 2021).
- Peacock, A. (2000) *Handbook of Polyethylene*. CRC Press. Available at: <https://1lib.eu/book/563884/88e7fa> (Accessed: 24 February 2021).
- Rao, T. S. (2015) 'Biofouling in Industrial Water Systems', in *Mineral Scales and Deposits: Scientific and Technological Approaches*. Elsevier Inc., pp. 123–140. doi: 10.1016/B978-0-444-63228-9.00006-1.
- Robertson, B. *et al.* (2021) 'Holistic marine energy resource assessments: A wave and offshore wind perspective of metocean conditions', *Renewable Energy*, 170, pp. 286–301. doi: 10.1016/j.renene.2021.01.136.

Roland, K. and Aitha, V. P. (2018) 'A cloak of invisibility for ships', p. 5. Available at: <https://www.coating-additives.com/product/coating-additives/downloads/anti-fouling-additives.pdf> (Accessed: 19 March 2021).

Sabiote, S. C. (2019) 'Estudio técnico de la planta piloto del laboratorio de biofouling-Emilio Eguía como herramienta de control del biofouling en buques mercantes // Technical study of the pilot plant of the biofouling-Emilio Eguía laboratory as a biofouling control tool in m'. Santander, Cantabria, p. 134. Available at: <https://repositorio.unican.es/xmlui/handle/10902/17215> (Accessed: 16 March 2021).

Sarachu, E. (2015) *Energía Marina; distintos tipos de energías renovables del mar*. Available at: <https://e-ficiencia.com/energia-marina/> (Accessed: 21 December 2020).

Siddiqua, A. J., Chaudhury, K. and Adhikari, B. (2012) 'Hydrophilic Low Density Polyethylene (LDPE) Films for Cell Adhesion and Proliferation', *Research and Reviews: Journal of Medicinal & Organic Chemistry*, 1(1), pp. 43–54. Available at: <https://www.rroij.com/open-access/hydrophilic-low-density-polyethylene-ldpe-films-for-cell-adhesion-and-proliferation.php?aid=58192> (Accessed: 23 May 2021).

Sisanth, K. S. *et al.* (2017) 'General introduction to rubber compounding', in *Progress in Rubber Nanocomposites*. Elsevier Inc., pp. 1–39. doi: 10.1016/B978-0-08-100409-8.00001-2.

Soliman, T. and Inglis, G. J. (2018) 'Forecasting the economic impacts of two biofouling invaders on aquaculture production of greenlipped mussels *Perna canaliculus* in New Zealand', *Aquaculture Environment Interactions*, 10, pp. 1–12. doi: 10.3354/AEI00249.

Soon, Z. Y. *et al.* (2019) 'Zinc Pyrithione (ZnPT) as an Antifouling Biocide in the Marine Environment—a Literature Review of Its Toxicity, Environmental Fates, and Analytical Methods', *Water, Air, and Soil Pollution*, p. 18. doi: 10.1007/s11270-019-4361-0.

Spalding, M. A. and Chatterjee, A. M. (2017) *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets*. Available at: <https://1lib.eu/book/3416386/06234e> (Accessed: 24 February 2021).

Spijkerboer, R. C. *et al.* (2020) ‘The performance of marine spatial planning in coordinating offshore wind energy with other sea-uses: The case of the Dutch North Sea’, *Marine Policy*, 115, p. 103860. doi: 10.1016/j.marpol.2020.103860.

Tamayo, L. *et al.* (2016) ‘Copper-polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces’, *Materials Science and Engineering: C*, 69, pp. 1391–1409. doi: 10.1016/j.msec.2016.08.041.

Tanzi, M. C., Farè, S. and Candiani, G. (2019) ‘Organization, Structure, and Properties of Materials’, in *Foundations of Biomaterials Engineering*. Elsevier, pp. 3–103. doi: 10.1016/b978-0-08-101034-1.00001-3.

Telegdi, J., Trif, L. and Románszki, L. (2016) ‘Smart anti-biofouling composite coatings for naval applications’, in *Smart Composite Coatings and Membranes*. Elsevier, pp. 123–155. doi: 10.1016/B978-1-78242-283-9.00005-1.

TextosCientíficos.com (2013) *Clasificación de los polímeros*. Available at: <https://www.textoscientificos.com/polimeros/clasificacion> (Accessed: 20 February 2021).

TextosCientíficos.com (2014) *Tipos de Polímeros*. Available at: <https://www.textoscientificos.com/polimeros/tipos-de-polimeros> (Accessed: 23 February 2021).

The State of World Fisheries and Aquaculture (2020) *The State of World Fisheries and Aquaculture 2020*. doi: 10.4060/ca9229en.

Venkatesan, R. *et al.* (2017) ‘Marine Biofouling on Moored Buoys and Sensors in the Northern Indian Ocean’, *Marine Technology Society Journal*, 51(2), pp. 22–30. doi: 10.4031/MTSJ.51.2.11.

Viera, M., Rastelli, S. E. and Dalfovo, M. C. (2015) ‘Aplicación de grafeno en recubrimientos antifouling’, (1900), pp. 17–20. Available at: <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/92281> (Accessed: 4 April 2021).

Vinagre, P. A. *et al.* (2020) ‘Marine biofouling: A European database for the marine renewable energy sector’, *Journal of Marine Science and Engineering*. MDPI AG, p. 495. doi: 10.3390/JMSE8070495.

Wernfried, H. and Al., E. (2014) *Additives for Waterborne Coatings* /. Vicent Network. Available at: <https://es1lib.org/book/5410122/9887fb> (Accessed: 19 March 2021).

Woods, C. M. C., Floerl, O. and Hayden, B. J. (2012) 'Biofouling on GreenshellTM mussel (*Perna canaliculus*) farms: A preliminary assessment and potential implications for sustainable aquaculture practices', *Aquaculture International*, 20(3), pp. 537–557. doi: 10.1007/s10499-011-9484-2.

Wypych, A. and Wypych, G. (2015) 'Calcium dihydroxide - Cyclohexylhydroxydiazene 1-oxide, potassium salt', in *Databook of Biocides*. Elsevier, pp. 187–237. doi: 10.1016/b978-1-895198-89-8.50009-4.

Yang, H. L. *et al.* (2011) 'The effect of feed salinity on the biofouling dynamics of seawater desalination.', *Biofouling*, 27(5), pp. 561–567. doi: 10.1080/08927014.2011.586693.

Yang, S. H. *et al.* (2017) 'Biofouling on mooring lines and power cables used in wave energy converter systems—Analysis of fatigue life and energy performance', *Applied Ocean Research*, 65, pp. 166–177. doi: 10.1016/j.apor.2017.04.002.

Zakaria, H. Y. (2015) 'Article Review: Lessepsian migration of zooplankton through Suez Canal and its impact on ecological system', *Egyptian Journal of Aquatic Research*. National Institute of Oceanography and Fisheries, pp. 129–144. doi: 10.1016/j.ejar.2015.04.001.

Zhou, F. (2015) *Antifouling surfaces and materials: From land to marine environment*, *Antifouling Surfaces and Materials*. doi: 10.1007/978-3-662-45204-2.



Anexo V: AVISO DE RESPONSABILIDAD

AVISO DE RESPONSABILIDAD:

Este documento es el resultado del Trabajo Fin de Máster de un alumno, siendo su autor responsable de su contenido.

Se trata por tanto de un trabajo académico que puede contener errores detectados por el tribunal y que pueden no haber sido corregidos por el autor en la presente edición.

Debido a dicha orientación académica no debe hacerse un uso profesional de su contenido.

Este tipo de trabajos, junto con su defensa, pueden haber obtenido una nota que oscila entre 5 y 10 puntos, por lo que la calidad y el número de errores que puedan contener difieren en gran medida entre unos trabajos y otros, La Universidad de Cantabria, la Escuela Técnica Superior de Náutica, los miembros del Tribunal de Trabajos Fin de Máster, así como el profesor/a director no son responsables del contenido último de este Trabajo.

